

# **Materialwissenschaftliche Aspekte bei der Entwicklung bleifreier Lotlegierungen**

Dem Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktor Ingenieur (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von  
Dipl.-Ing. Petra Lambracht  
aus  
München

Referent:	Prof. Dr. H. E. Exner
Korreferent:	Prof. Dr. J. Rödel
Tag der Einreichung:	23. August 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	3. Dezember 2002

Darmstadt 2002

D 17

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens</b>	<b>5</b>
2.1	Weichlote mit einer Schmelztemperatur bis 180°C . . . . .	6
2.1.1	Indium-Zinn . . . . .	7
2.1.2	Bismut-Zinn . . . . .	8
2.2	Weichlote mit einer Schmelztemperatur bis 230°C . . . . .	9
2.2.1	Zinn-Zink . . . . .	10
2.2.2	Zinn-Silber . . . . .	11
2.2.3	Zinn-Silber-Bismut, Zinn-Silber-Kupfer . . . . .	12
2.2.4	Zinn-Kupfer . . . . .	13
2.3	Weichlote mit einer Schmelztemperatur über 230°C . . . . .	14
2.3.1	Zinn-Antimon . . . . .	14
2.3.2	Zinn-Silber-Antimon . . . . .	15
2.3.3	Gold-Zinn, Gold-Germanium und Gold-Silizium . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Beiträge zur Entwicklung bleifreier Lote</b>	<b>18</b>
3.1	Anforderungen an bleifreie Lotlegierungen . . . . .	18
3.2	Legierungsauswahl für Lote mit Schmelzbereichen von 260°C bis 420°C	19
3.3	Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse . . . . .	28
3.3.1	Verformungsverhalten . . . . .	28
3.3.2	Benetzungseigenschaften . . . . .	35
3.3.3	Thermische Ermüdung . . . . .	41
3.4	Modifikation von eutektischem Bi-Ag für Anwendungen in der Elektronik	42
3.5	Bewertung der verwendeten Untersuchungsmethoden . . . . .	43
3.6	Anwendungsrelevanz der verschiedenen Legierungssysteme . . . . .	44

<b>4</b>	<b>Versprödung Ga-haltiger Zn-Legierungen</b>	<b>50</b>
4.1	Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse . . . . .	51
4.1.1	Drahtzugversuche . . . . .	51
4.1.2	Gefüge- und Bruchflächenuntersuchung . . . . .	52
4.1.3	Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen . . .	55
4.2	Diskussion der möglichen Ursachen für die Versprödung . . . . .	59
4.2.1	Ausscheidungsbildung in der Korngrenze . . . . .	59
4.2.2	Korngrenzenseigerung . . . . .	59
4.2.3	Erstarrungsseigerungen . . . . .	64
4.2.4	Versprödung durch flüssige Metalle . . . . .	65
4.3	Zusammensetzung und Anteile der auftretenden Phasen . . . . .	69
4.4	Abbau der Übersättigung an Gallium durch Diffusion . . . . .	71
4.5	Mechanismus der Versprödung der Legierungen Zn <sub>93</sub> -Al <sub>6</sub> -Ga <sub>1</sub> . . . . .	74
<b>5</b>	<b>Erstarrungsmorphologien in Bismut-Silber-Legierungen</b>	<b>76</b>
5.1	Das Legierungssystem Bi-Ag . . . . .	77
5.1.1	Literatur zur experimentellen Bestimmung des Phasendiagramms	77
5.1.2	Erstarrungsverhalten von Bi-Ag-Legierungen . . . . .	78
5.2	Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse . . . . .	80
5.2.1	Legierungsauswahl und Probenherstellung . . . . .	80
5.2.2	Erstarrungsexperimente . . . . .	81
5.2.3	Gefügeuntersuchungen . . . . .	82
5.3	Einfluss der rückläufigen Soliduslinie auf die Erstarrungsmorphologie . .	86
5.3.1	Legierungssysteme mit einer rückläufigen Soliduslinie . . . . .	86
5.3.2	Bildungsmechanismus der komplexen Erstarrungsmorphologie . .	88
5.3.3	Modell zur Anpassung der Abstände der Instabilitäten . . . . .	90
5.3.4	Einfluss ternärer Elemente auf die Erstarrungsmorphologie . . .	91
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>94</b>
<b>A</b>	<b>Modellbildung zur Beschreibung der Instabilitäten in Bi-Ag-Legierungen</b>	<b>97</b>
A.1	Grenzflächenkontrollierte Vergrößerung . . . . .	97
A.2	Berücksichtigung der rückläufigen Soliduslinie . . . . .	99
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>102</b>

# 1 Einleitung

Hochbleihaltige Lotlegierungen werden in der Elektronik zur Befestigung von Silizium-Chips in Hochleistungsbauelementen eingesetzt. Aufgrund der gesundheitlichen Risiken soll Blei in den nächsten Jahren für Anwendungen in der Elektronik verboten werden. Trotz großer Anstrengungen von Forschungseinrichtungen und der Industrie sind bis zum heutigen Zeitpunkt keine bleifreien Lotlegierungen bekannt, die hochbleihaltige Lote adäquat ersetzen können. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zur Entwicklung bleifreier Legierungen als Alternative zu hochbleihaltigen Loten in der Elektronik zu leisten. Im Unterschied zu vorangegangenen Arbeiten konnte bei der Legierungsauswahl auf weiterentwickelte Software für thermodynamische Rechnungen, einen größeren Bestand an thermodynamischen Daten (die sich in einer genaueren Beschreibung der Eigenschaften der verschiedenen Phasen auswirken), sowie auf die Legierungsdatenbank eines großen Halbzeugherstellers zurückgegriffen werden. Durch die Kombination der theoretischen Voraussagen mit gezielten experimentellen Untersuchungen wurden in den ausgewählten Legierungssystemen die Zusammensetzungen entsprechend dem komplexen Anforderungsprofil an Lotlegierungen für die Elektronik modifiziert, um mit einer eingeschränkten Anzahl an Experimenten das Entwicklungsziel zu erreichen.

In zwei Legierungssystemen wurden im Rahmen der Arbeiten zur Legierungsentwicklung Besonderheiten beobachtet, deren Verständnis zur gezielten Beeinflussung der Legierungseigenschaften bei deren Weiterentwicklung erforderlich ist. Die Legierung Zn93-Al6-Ga1 unterliegt einer verzögerten Versprödung nach ihrer Umformung zu Draht. Im Gefüge der Bi-Ag-Legierungen weisen Grenzflächen komplexe, von der einfachen Dendritenform abweichende Morphologien auf. Die Mechanismen, die diesen Effekten zugrundeliegen, sollten geklärt werden.

## 2 Stand des Wissens

Blei wird in der Elektronik als Bestandteil vieler gebräuchlicher Lotwerkstoffe eingesetzt. Für die Elektrotechnik und Elektronikindustrie ist das Löten mit bleihaltigen Lotwerkstoffen die wichtigste Verbindungstechnologie. Die verwendeten Lötprozesse wurden über Jahrzehnte entwickelt und perfektioniert. Die Mehrzahl der Bauelemente, Leiterplattenmaterialien und Hilfsstoffe sind auf die Verbindungstechnologie mit bleihaltigen Loten abgestimmt. Einen Überblick über Lotlegierungen und ihre Einsatzmöglichkeiten in der Elektronik geben Klein Wassink (1989) und Müller (1990). Die am häufigsten eingesetzten Weichlote sind eutektische oder nah-eutektische Sn-Pb-Legierungen (Sn61,9-Pb38,1, Sn60-Pb40, alle Angaben in Gew.%). Sie werden z.B. für Metallisierungen der Anschlussflächen von Bauelementen und für die Verbindung der elektronischen Baugruppen mit der Leiterplatte verwendet. Im Inneren von Hochleistungsbauelementen werden dagegen hochbleihaltige Lote wie Pb95-Sn5 oder Pb95,5-Sn2-Ag2,5 zum Befestigen der Halbleiterchips (Die-Attach, Abb. 2.1) verwendet, die höhere Schmelztemperaturen besitzen. Sie weisen daher einen höheren Widerstand gegenüber thermischer Belastung auf, die durch die Betriebswärme des Chips und bei nachfolgenden Lötprozessen zur Montage der Bauelemente auf der Leiterplatte auftritt.

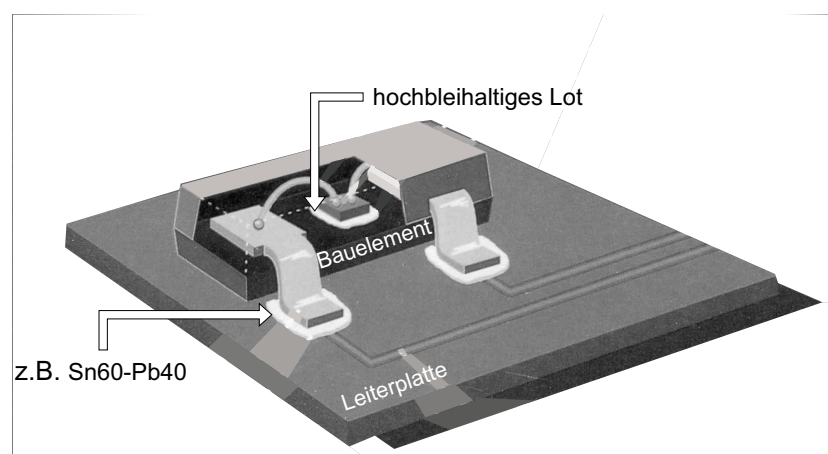


Abbildung 2.1: Einsatz von Lotlegierungen in der Elektronik.

Der Einsatz von Bleiverbindungen ist mit gesundheitlichen Risiken verbunden, die in der Literatur ausführlich dokumentiert sind (Konietzko und Dupuis, 1984; Merian, 1984). Im Jahr 1998 wurde im Europäischen Parlament die „Richtlinie zur Beschränkung und Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in elektrischen und elektronischen Geräten“ (Directive on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, ROHS) beschlossen und 2001 verabschiedet. Sie soll die Schadstoffbelastung von Mensch und Umwelt durch Reduzierung von gefährlichen Stoffen bei der Herstellung, Verwendung und Entsorgung von elektronischen Produkten minimieren. Daher verbietet sie den Einsatz von Blei in der Elektronik und damit auch die Verwendung bleihaltiger Lotlegierungen ab 2007.

Lotlegierungen für die Anwendung in Elektronikbauteilen lassen sich nach ihren Schmelztemperaturen in drei verschiedene Gruppen unterteilen. In den folgenden Abschnitten werden bisher entwickelte und bereits verwendete bleifreie Lotlegierungen in Bezug auf Mikrostruktur, physikalische und mechanische Eigenschaften sowie Anwendungsgebiete beschrieben und verglichen.

## 2.1 Weichlote mit einer Schmelztemperatur bis 180°C

Lotlegierungen mit Schmelztemperaturen unterhalb derer von eutektischem Pb-Sn enthalten häufig große Anteile an Indium, Bismut oder Cadmium (Tab. 2.1). Sie werden nur in einem eng begrenzten Anwendungsbereich verwendet, wenn beispielsweise eine sehr niedrige Prozesstemperatur oder eine Kompatibilität mit bestimmten Substratmaterialien erforderlich ist. Viele der bisher bekannten Lotlegierungen enthalten Cadmium und Blei. Es gibt aber ausreichend ungiftige Lote für die bestehenden Anwendungen.

Tabelle 2.1: Lotlegierungen mit Schmelztemperaturen bis 180 °C

System	Zusammensetzung [Gew.%]	Schmelztemperatur [ °C]
In-Bi	In66-Bi34	72,4
Bi-Pb-Sn	Bi52-Pb32-Sn16	96
In-Sn	In52-Sn48	117
Bi-Pb	Bi56,5-Pb43,5	125
Bi-Sn	Bi58-Sn42	138
In-Ag	In96,5-Ag3,5	144
Sn-Pb-Cd	Sn50-Pb32-Cd18	145

### 2.1.1 Indium-Zinn

Das System In-Sn besteht aus einem In-reichen und einem Sn-reichen Mischkristall sowie den Phasen  $\beta$  und  $\gamma$ , die bei 117 °C und der Konzentration In50,9-Sn49,1 ein Eutektikum bilden (Massalski, 1991). Üblicherweise werden aber Legierungen mit der Zusammensetzung In52-Sn48 verwendet. Nach Glazer (1995) ist das eutektische Gefüge zumeist lamellar, außer wenn sich durch Lösen des Substratmaterials die Zusammensetzung deutlich verändert hat. Das Gefüge in Lotverbindungen auf unterschiedlichen Substraten wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Mei und Morris (1992a) beschreiben das Gefüge der Legierung In52-Sn48 in einer Lotverbindung auf Kupfer als regelmäßiges lamellares Eutektikum. Eine ähnliche Struktur wurde von Freer Goldstein und Morris (1992) auch auf Nickelsubstraten beobachtet.

In-Sn-Legierungen haben mit etwa 20 GPa (Melton, 1993a) den niedrigsten Elastizitätsmodul der hier beschriebenen Lotlegierungen. Auch Streckgrenze und Scherfestigkeit dieser Legierungen sind niedrig (vgl. Tab. 2.2). Wild (1974) bestimmte die Scherfestigkeit von In52-Sn48 bei verschiedenen Temperaturen. Sie beträgt bei Raumtemperatur 14 MPa, bei 100 °C nur noch 3,5 MPa. Der temperaturbedingte Abfall der Scherfestigkeit ist mit 75% sehr ausgeprägt. Das Kriechverhalten der Legierung wurde von Freer Goldstein und Morris (1992) untersucht. Primäres Kriechen wurde nicht beobachtet. Im Bereich des Steady-State-Kriechens und des tertiären Kriechens verformt sich eutektisches In-Sn rasch, was zu einem schnellen Versagen führt. Im Unterschied zu Pb-Sn-Legierungen beobachten die Autoren keine Veränderungen im Gefüge wie Vergröberung oder Rekristallisation.

Die Benetzung zwischen In-Sn-Legierungen und den untersuchten metallischen Substraten ist nur mit reaktiven Flussmitteln ausreichend für den Einsatz (Seelig et al., 1987). Glas, Quarz und viele keramische Werkstoffe werden bei Verwendung geeigneter Flussmittel ebenfalls von Legierungen auf der Basis von In-Sn benetzt. Daher werden sie beim Fügen dieser Werkstoffe, beispielsweise beim Kontaktieren von Siliziumchips (Darveaux und Turlik, 1990) oder zur Flip-Chip-Kontaktierung von Josephson-Bauteilen (Yeh, 1982) eingesetzt. Außerdem lösen Indiumlote Silber und Gold weniger schnell als Zinnlote (Humpston und Jacobsen, 1993). Insbesondere In52-48Sn ist deshalb eine der am häufigsten verwendeten Legierungen zum Fügen von edelmetallbeschichteten Oberflächen, die unter anderem in Dünnschichtschaltkreisen verwendet werden (Manko, 1992; Yost, 1977; Mulholland und Willyard, 1975).

Der hohe Indiumgehalt grenzt die Nutzung dieser Legierung ein. Einerseits verursachen die hohen Kosten für Indium einen hohen Preis für die Legierung (Manko, 1992), andererseits ist die weltweite Produktion von metallischem Indium gering. Mit

Tabelle 2.2: Mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur (Scherfestigkeit gemessen an Lotverbindungen auf Cu-Substraten).

Legierung	E-Modul [GPa ]	Scherfestigkeit [MPa ]	Dehnungsrate [mm/min ]	Referenzen
In-48Sn	23,6	10,4	0,13	(Melton, 1993a; Yeh, 1982)
Bi-43Sn	42	25,3	0,05	(Glazer, 1995; Tomlinson und Fullylove, 1992)
		19,6	50,0	(Tomlinson und Fullylove, 1992)
Sn-40Pb	39	18	50,0	(Kilinski et al., 1991; Tomlinson und Collier, 1987)
Sn-3,5Ag	50	26,8	0,05	(Glazer, 1995; Tomlinson und Fullylove, 1992)
		36,6	50,0	(Tomlinson und Fullylove, 1992)
Sn-1Cu		28,5	1	(Hampshire, 1992)
Sn-5Sb		21,8	0,05	(Tomlinson und Fullylove, 1992)
		29,6	50,0	(Tomlinson und Fullylove, 1992)

In52-Sn48 könnte aufgrund der aktuellen In-Produktion nur etwa 1% der Menge an bestehenden Pb-Loten ersetzt werden (Allenby et al., 1992).

### 2.1.2 Bismut-Zinn

Die eutektische Bi-Sn-Legierung wird bereits seit Jahren in Anwendungen in der Elektronik eingesetzt. In jüngster Zeit ist das Interesse an dieser Legierung gewachsen, da sie als möglicher bleifreier Ersatz für die eutektischen Sn-Pb-Lote in Frage kommt.

Das System Bi-Sn enthält eine Sn- und ein Bi-reiche Phase, die bei 139 °C und der Zusammensetzung Bi58-Sn42 ein Eutektikum bilden. Bei der eutektischen Temperatur löst die Sn-reiche Phase etwa 21 Gew.% Bi, wogegen die Bi-Phase nahezu rein vorliegt (Kabbasis et al., 1986). Beim Abkühlen der Legierung sinkt die Löslichkeit von Bismut in der Sn-reichen Phase auf etwa 4 Gew.%. Morris et al. (1993) beobachteten in ihren Untersuchungen der eutektischen Mikrostruktur die Bildung von Bi-reichen Ausscheidungen. Dagegen fanden Mei und Morris (1992b) sowie Seyyedi (1993) nach der Erstarrung der eutektischen Legierung bei üblichen Abkühlraten eine rein lamellare Mikrostruktur.

Bismut dehnt sich im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen beim Erstarren



um 3,9 Vol.% aus. Nach Manko (1992) expandieren während der Erstarrung dadurch auch Bi-Sn-Legierungen mit Bi-Gehalten über 47 Gew.%. Das kann zu Rissbildung in langsam abgekühlten Lotverbindungen aus Bi58-Sn42 führen, wie sie von Wild (1971) beobachtet wurde.

Die mechanischen Eigenschaften der Bi-Sn Legierungen wurden in zahlreichen Arbeiten ausführlich untersucht (Hwang und Vargas, 1990; Tomlinson und Fullylove, 1992; Seelig et al., 1987; Tomlinson und Collier, 1987; MacKay und von Voss, 1985; Wild, 1971; Felton et al., 1992; Wild, 1974). Bezüglich Elastizitätsmodul (42 GPa) und Scherfestigkeit (19,6 MPa) sind die Eigenschaften des eutektischen Bi-Sn mit denen des eutektischen Sn-Pb Lotes vergleichbar (Tab. 2.2). Viele Autoren berichten jedoch von einer deutlich geringeren Duktilität des eutektischen Bi-Sn-Lotes (Mei und Morris, 1992a; Tomlinson und Collier, 1987). Pattanaik und Raman (1991) zeigten, dass die Duktilität von Bi-Sn stärker als bei Sn-Pb von der Verformungsgeschwindigkeit abhängt, d.h. dass die Bruchdehnung bei Erhöhung der Verformungsrate stärker abnimmt. Die Benetzungseigenschaften der eutektischen Bi-Sn-Legierung sind zwar schlechter als die der Sn-Pb-Legierungen, aber für die Anwendung als Lotlegierung noch ausreichend (Mei und Morris, 1992a; Hosking et al., 1993; Melton, 1993a).

Bismutlote finden wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes Verwendung in der Elektronik als Schmelzsicherungen, indem sie als Lötstelle zwei elektrische Kontakte verbinden und bei Überhitzung durch Aufschmelzen wieder trennen (z.B. Ward, 1977). Die eutektische Bi-Sn-Legierung wird wie auch die anderen niedrigschmelzenden Legierungen für Lötungen hitzeempfindlicher Bauteile, auf hitzeempfindlichen Substratmaterialien und bei Stufenlötungen nach dem Arbeiten mit Zinn- oder eutektischen Sn-Pb-Loten eingesetzt (Wild, 1971; Klein Wassink, 1989).

Eutektisches Bi-Sn hat das Potential, die eutektische Sn-Pb-Legierung in einigen speziellen Anwendungen bei niedrigeren Prozesstemperaturen zu ersetzen. Als generelles Ersatzlot ist es jedoch nicht geeignet.

## **2.2 Weichlote mit einer Schmelztemperatur bis 230°C**

Die eutektischen oder nah-eutektischen Sn-Pb-Legierungen sind die von der Elektronikindustrie am häufigsten eingesetzten Lotlegierungen. Sie werden beispielsweise für die Verbindung der verschiedenen elektronischen Baugruppen mit der Leiterplatte (Klein Wassink, 1989) eingesetzt. Angestrebt wird die Entwicklung bleifreier Legierungen, deren Eigenschaften denen des eutektischen Sn-Pb so ähnlich sind, dass auf Änderungen im Fertigungsprozess der Bauelemente verzichtet werden kann („Drop-

in-Ersatz“). Beispielsweise soll der Schmelzbereich des Ersatzlotes möglichst nah am Schmelzpunkt des eutektischen Sn-Pb ( $T_E$ : 183 °C) liegen. Zinn ist auch als Basismaterial einer bleifreien Ersatzlegierung für die Sn-Pb-Lote erwünscht. Gründe für die Verwendung von Zinn sind die geringen Kosten, die gute weltweite Verfügbarkeit sowie die guten physikalischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften. Elemente die als Verbindungselement mit Zinn in Frage kommen, sind Silber, Indium, Zink, Antimon, Kupfer, Bismut und Gold.

Tabelle 2.3: Lotlegierungen mit Schmelztemperaturen bis 230 °C

System	Zusammensetzung [Gew. %]	Schmelztemperatur [ °C]
Sn-Pb	Sn63-Pb37	183
Sn-Zn	Sn91-Zn9	198,5
Sn-Ag-Bi	Sn91,8-Ag3,4-Bi4,8	211
Sn-Ag-Cu	Sn95,5-Ag3,8-Cu0,7	217
Sn-Ag	Sn96,5-Ag3,5	221
Sn-Cu	Sn99,3-Cu0,7	227

### 2.2.1 Zinn-Zink

Das System Sn-Zn besteht aus einer Sn-reichen  $\beta$ -Phase und einer fast reinen Zn-Phase, die bei 198,5 °C und der Zusammensetzung Sn91-Zn9 ein Eutektikum bilden. Das eutektische Gefüge besteht aus einer Matrixphase aus  $\beta$ -Zinn und großen nadelförmigen Teilchen der Zn-Phase (Nakamura et al., 1998). Sn91-Zn9 ist wegen ihres Schmelzpunktes und ihres niedrigen Preises als Alternative zu eutektischem Sn-Pb interessant. In der Literatur wurden keine mit den Kennwerten anderer bleifreier Lotlegierungen vergleichbaren Angaben zu den mechanischen Eigenschaften von Sn91-Zn9 gefunden. Die Benetzungseigenschaften der eutektischen Sn-Zn-Legierung sind nach Untersuchungen von Abtew und Selvaduray (2000) nur bei Verwendung von reaktiven Flussmitteln für eine Anwendung als Lotlegierung ausreichend.

Bisher werden Sn-Zn-Legierungen bei Lötungen von Aluminium eingesetzt Solche Verbindungen sind jedoch anfällig für Korrosion (Lüder, 1952). Der hohe Zn-Anteil führt auch in Anwendungen in der Elektronik zu Problemen durch Oxidation und Korrosion (Miric, 1999; Grusd und Jorgensen, 1999).

### 2.2.2 Zinn-Silber

Eines der am häufigsten untersuchten Legierungssysteme bei der Entwicklung von bleifreien Lotlegierungen ist das System Sn-Ag. Es enthält neben den Mischkristallen die intermetallische Phase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , die mit der Sn-reichen Phase bei 217 °C und der Zusammensetzung  $\text{Sn}_{96,5}\text{-Ag}_{3,5}$  ein Eutektikum bildet. Die eutektische Zusammensetzung ist auch die bevorzugte Zusammensetzung der Lotlegierungen. Frear et al. (2001) beschreiben das eutektische Gefüge, das aus feinen Lamellen der Sn-reichen Phase und der intermetallischen Phase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  besteht. Zusätzlich finden die Autoren große nadel-förmige Teilchen von  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . Bei anderen Abkühlbedingungen können aber auch bei der Erstarrung primär Sn-Dendriten entstehen, zwischen denen sich Eutektikum bildet (Yang et al., 1994; Chada et al., 1997).

Die mechanischen Eigenschaften dieser Legierung untersuchten u.a. Tomlinson und Fullylove (1992), Guo et al. (1991), Warwick (1985), Thwaites und Hampshire (1976), Hwang und Vargas (1990), Satoh (1993) und Grusd (1999). Die Streckgrenze mit 41,6 MPa und die Scherfestigkeit mit 26,8 MPa (Tomlinson und Fullylove, 1992) sind höher als in eutektischen Sn-Pb-Lotlegierungen (vgl. Tab. 2.2). Yang et al. (1995) untersuchten den Einfluss von Größe und Verteilung der intermetallischen  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ -Phase auf die mechanischen Eigenschaften der  $\text{Sn}_{96,5}\text{-Ag}_{3,5}$ -Legierung. Sie konnten wie erwartet zeigen, dass die Gefügeausbildung mit kleinen runden  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ -Teilchen gegenüber nadelförmigen  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ -Teilchen die Festigkeit erhöht. Die Duktilität von  $\text{Sn}_{96,5}\text{-Ag}_{3,5}$  liegt bei mittleren Verformungsraten im Bereich der eutektischen Sn-Pb Legierung (Satoh, 1993; Tomlinson und Fullylove, 1992). Laut Thwaites und Hampshire (1976) zeigt die Duktilität allerdings eine weniger stark ausgeprägte Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit und erhöht sich bei sehr langsamer Verformung nur minimal. Die Kriechbeständigkeit von eutektischem Sn-Ag ist höher als die von anderen bleifreien Loten und von eutektischem Sn-Pb (Warwick, 1985; Thwaites, 1984; London und Ashall, 1986). Sn-Ag kann auch bei höheren Temperaturen mehr Dehnung aufnehmen, bevor es zum Versagen des Materials kommt. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass Sn-Ag anfällig gegenüber spröden Ablösungen der Lotschicht vom Substrat sowohl unter Zug- (Frear und Vianco, 1994) als auch unter Scherbeanspruchung (Roesner et al., 1998) ist.

Eutektisches Sn-Ag benetzt Cu-Substrate deutlich schlechter als eutektisches Sn-Pb (Vianco und Frear, 1993; Hosking et al., 1993). Mit geeigneten Flussmitteln und auf Ni-Substraten ist die Benetzung ausreichend gut für den Einsatz (Melton, 1993b).  $\text{Sn}_{3,5}\text{Ag}$  wird bereits in speziellen Anwendungen in der Elektronik wie auch bei Lötungen von Wasserleitungen eingesetzt. Die höhere Schmelztemperatur schließt Sn-Ag

als „Drop-in“-Ersatz für eutektisches Sn-Pb aus. In Anwendungen bei erhöhten Betriebstemperaturen (bis zu 175 °C) kann es Sn-Pb aber durchaus ersetzen (Adolph, 1999).

### 2.2.3 Zinn-Silber-Bismut, Zinn-Silber-Kupfer

Eine große Anzahl ternärer und quaternärer Legierungsmodifikationen wurden bereits entwickelt, um die Eigenschaften der Sn-Ag-Legierung weiter an die Anforderungen an eine Lotlegierung anzupassen. Zugaben an Kupfer oder Bismut zu Sn-Ag-Legierungen senken die Liquidustemperatur ab. Dadurch verschiebt sich der Schmelzbereich der Legierungen näher an den Schmelzpunkt der eutektischen Sn-Pb-Legierung (Miric und Grusd, 1998).

Im System Sn-Ag-Cu wurden die eutektischen (Sn95,5-Ag3,8-Cu0,7,  $T_E$ : 217 °C) oder nah-eutektischen Zusammensetzungen als mögliche bleifreie Lote näher untersucht. Je nach exakter Zusammensetzung besteht das Gefüge dieser Legierung aus intermetallischen Ag<sub>3</sub>Sn- und Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>-Teilchen in einer Matrix aus  $\beta$ -Sn (Moon et al., 2000; Frear et al., 2001).

Im System Sn-Ag-Bi bilden das  $\beta$ -Sn und Ag<sub>3</sub>Sn bei 211 °C und der Zusammensetzung Sn91,8-Ag3,4-Bi4,8 ein Eutektikum. Nakamura et al. (1998) beschreiben in ihrer Arbeit das Gefüge der Legierung Sn-Ag3,5-Bi3 als Dendriten aus  $\beta$ -Sn zwischen denen sich Lamellen aus  $\beta$ -Sn und Ag<sub>3</sub>Sn vorliegen. Verglichen mit der eutektischen Sn-Ag-Legierung sind die Lamellen in der Bi-haltigen Legierung gröber.

Die durch die Zugabe ternärer Elemente gebildeten intermetallischen Phasen wirken sich auf die mechanischen Eigenschaften der Legierungen aus. Sowohl Scherfestigkeit, Kriechfestigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit sind mindestens so hoch wie die der eutektischen Sn-Ag-Legierung (Miric und Grusd, 1998; Hernandez et al., 1998; Korhonen et al., 1998; Plumbridge et al., 2001; Gayle et al., 2001). Nach Sigelko und Subramanian (2000) und Harris und Chaggar (1998) führt die Zugabe von Kupfer zu Sn-3,5Ag aber auch zu einer dickeren Schicht aus intermetallischen Phasen an der Grenzfläche zum Cu-Substrat. Diese spröde Schicht kann zu einem Versagen der Lotverbindung bei geringerer Belastung führen (Frear und Vianco, 1994; Roesner et al., 1998). Eine andere Möglichkeit, die positive Wirkung der intermetallischen Teilchen auf die mechanischen Eigenschaften zu nutzen, beschreiben Lee et al. (2000). Durch die Zugabe von Cu-Pulverpartikeln zum flüssigen Sn-Ag-Lot wurden in situ Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>-Teilchen gebildet. Das erzeugte Verbundlot zeigte nach dem Löten auf einem Kupfer-Substrat an der Grenzfläche eine Schicht aus intermetallischen Phasen mit deutlich geringerer Dicke verglichen mit den Sn-Ag-Cu-Legierungen.

Die Untersuchungen von Miric und Grusd (1998) zeigen, dass die Zugabe der erwähnten ternären Legierungselemente zu einem niedrigeren Kontaktwinkel bei der Benetzung, verglichen mit der eutektischen Sn-Ag-Legierung, führt. Beide Legierungsmodifikationen werden als möglicher Ersatz für eutektisches Sn-Pb-Lot in Anwendungen bei Temperaturen bis zu 175 °C gesehen (Lee, 1997; Gayle et al., 2001).

#### 2.2.4 Zinn-Kupfer

Im System Sn-Cu bilden  $\beta$ -Sn und die intermetallische Phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  bei 227 °C und der Zusammensetzung Sn99,3-Cu0,7 ein Eutektikum. Auch in diesem System werden überwiegend die eutektischen und nah-eutektischen Zusammensetzungen als bleifreies Lot für die Elektronik in Erwägung gezogen. Kariya et al. (2001), Harris und Chaggar (1998) und Frear et al. (2001) beschreiben das Gefüge der eutektischen Sn-Cu Legierung. Trotz der eutektischen Zusammensetzung entstehen aufgrund von erschwelter Keimbildung der intermetallischen Phase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  primär bei der Erstarrung Dendriten aus  $\beta$ -Sn. Die intermetallischen  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Teilchen liegen häufig in Form von hohlen Stäben vor.

Frear et al. (2001) untersuchten in ihrer Arbeit die Scherfestigkeit von verschiedenen bleifreien Lotlegierungen in Flip-Chip-Verbindungen. Nach diesen Ergebnissen liegt die Scherfestigkeit des eutektischen Sn-Cu im Bereich der eutektischen Sn-Pb-Legierung. Sie ist aber deutlich niedriger als die Festigkeit der Sn-Ag- und Sn-Ag-Cu-Legierung. Diese niedrigere Festigkeit führt, verglichen mit anderen untersuchten Loten einschließlich des eutektischen Sn-Pb, nach Ansicht der Autoren zu einer höheren Beständigkeit gegenüber thermischen Wechselbelastungen. Dagegen ist die Kriechfestigkeit von Sn99,3-Cu0,7 geringer als in anderen bleifreien Lotlegierungen (Grusd, 1998).

Vincent et al. (1993) vergleichen das Benetzungsverhalten bleifreier Lote mit dem des eutektischen Sn-Pb-Lotes. Nach ihren Ergebnissen ist das Benetzungsverhalten von Sn99,3-Cu0,7 auf Cu-Substraten zwar schlechter, es kann aber durch Löten unter Schutzgas deutlich verbessert werden. In Untersuchungen von Kariya et al. (2001) wurde die allotrope Umwandlung von  $\beta$ -Sn (tetragonal) zu  $\alpha$ -Sn (kubisch) an Lotverbindungen aus Sn99,5-Cu0,5 beobachtet. Durch die Volumenzunahme bei dieser Umwandlung zerfällt das Metall zu grauem Pulver (Zinnpest). Nach 1,5 Jahren waren 40% der Lotoberfläche mit Zinnpest bedeckt. Die Volumenzunahme kann auch zu Rissbildung in der Lotschicht führen.

Für eine Anwendung in der Elektronik ist nach Ansicht von Trumble (1998) und Steen (1994) die eutektische Sn-Cu-Legierung der eutektischen Sn-Ag-Legierung gleichwertig. Frear et al. (2001) halten sie für die beste bleifreie Alternative für Flip-Chip-

Anwendungen. Die eutektische Sn-Cu-Legierung ist billiger als die Ag-haltigen Lotlegierungen und bietet sich daher insbesondere für Lötprozesse mit Lotbädern (Wellenlöten) an, in denen große Mengen an Legierung benötigt werden (Miric und Grusd, 1998).

## 2.3 Weichlote mit einer Schmelztemperatur über 230 °C

Lotlegierungen mit einer Solidustemperatur über 230 °C (Tabelle 2.4) sind in der Elektronik für Anwendungen bei Betriebstemperaturen bis 200 °C erforderlich. Zu diesen Anwendungsgebieten gehören zum Beispiel die Befestigung der Halbleiterchips auf Trägersubstraten in Hochleistungsbauelementen (Die-Attach) (Müller, 1990), die Befestigung von Baugruppen auf Substraten mit Lotkugeln (Flip-Chip, BGA) (Koopman et al., 1989; Corbin, 1993; Ries et al., 1993) oder Anwendungen in der Sensorik. Zur Zeit werden für diese Anwendungen im Wesentlichen nur hochbleihaltige Legierungen wie Pb90-Sn10, Pb95-Sn5 oder Pb95,5-Sn2-Ag2,5 eingesetzt.

Tabelle 2.4: Lotlegierungen mit Schmelztemperaturen über 230 °C

System	Zusammensetzung [Gew.%]	Schmelztemperaturen [ °C]
Sn-Ag-Sb	Sn65-Ag25-Sb10	228-395
Sn-Sb	Sn95-Sb5	232-238
Au-Sn	Au80-Sn20	280
Pb-Sn	Pb90-Sn10	280-302
	Pb95-Sn5	310-320
Au-Ge	Au88-Ge12	356
Au-Si	Au94-Si6	370

### 2.3.1 Zinn-Antimon

Für Anwendungen bei erhöhten Betriebstemperaturen eignen sich Legierungen aus dem peritektischen System Sn-Sb, insbesondere die Legierung Sn95-Sb5 mit einem Schmelzbereich von 232 °C bis 238 °C (Kang und Sarkhel, 1994). Gefüge der Legierung Sn95-Sb5 wurden von Lee (1997), Manko (1992) sowie Vincent und Humpston (1994) untersucht. Bei der Erstarrung der Legierung bildet sich primär eine Sn-reiche Phase. Beim weiteren Abkühlen wird die kubische intermetallische Phase SnSb ausgeschieden.

In den Untersuchungen von Tomlinson und Fullylove (1992) wurde für Sn95-Sb5 eine Scherfestigkeit von 29,6 MPa gemessen. Sie liegt damit in der Größenordnung von

Sn-Ag. Hampshire (1992) konnte zeigen, dass Sn-Sb, verglichen mit den anderen getesteten Lotlegierungen mit Schmelztemperaturen über 230°C, die höchste Beständigkeit gegenüber Ermüdungsbelastungen hat. Das Benetzungsverhalten der Legierung mit gewöhnlichen Flussmitteln auf Cu-Substraten ist laut Steen (1994), Lee (1997), Grusd (1998) und Vianco und Frear (1993) deutlich schlechter als das Benetzungsverhalten der bleihaltigen Lotlegierungen. Bei Lötungen auf verzinnnten Ni-Substraten sind die Benetzungseigenschaften jedoch fast gleichwertig.

Sn-Sb-Lotlegierungen werden bereits in einigen Nischenanwendungen in der Elektronik eingesetzt. Sie werden unter anderem zur Befestigung von Halbleiterbauelementen (Hattori und Kuwagata, 1984) verwendet und ersetzen das sehr viel teurere Au-Sn beim Anlöten von Anschlussbeinchen (I/O Pins) auf Vielschicht-Keramiksubstraten (Müller, 1990). Wie alle Legierungen auf Sn-Basis kommt dieses bleifreie Lot nur für Betriebstemperaturen bis 180 °C in Frage.

### 2.3.2 Zinn-Silber-Antimon

In Untersuchungen zur Entwicklung von Lotlegierungen für Betriebstemperaturen bis 200 °C ist in der Literatur häufig das ternäre System Sn-Ag-Sb zu finden. Olsen und Berg (1979) entwickelten eine neue Legierung für den Ersatz goldhaltiger Lote zum Löten von Leistungshalbleitern. Die neue Legierung soll eine hohe Zugfestigkeit bei geringer Duktilität haben und damit einen hohen Widerstand gegen Ermüdung durch zyklische Temperaturwechsel zeigen. Ergebnis ihrer Arbeiten war eine Legierung mit der Zusammensetzung Sn65-Ag25-Sb10, die auch unter der Bezeichnung „Alloy J“ bekannt ist (Olsen und Spanjer, 1979). Sie zeigt eine deutlich erhöhte thermische Ermüdungsfestigkeit gegenüber hoch bleihaltigen Lotlegierungen (Olsen und Spanjer, 1981; Scheel et al., 1989).

Nach Masson und Kirkpatrick (1986) besteht das Gefüge der Legierung aus einer Sn-reichen Mischkristallphase, etwa 33 Vol.%  $\text{Ag}_3[\text{Sn},\text{Sb}]$  und etwa 10 Vol.% der SnSb-Phase. Ternäre Phasen im System Sn-Ag-Sb, die nicht von den binären Randsystemen ausgehen, wurden von den Autoren nicht gefunden. Die Legierung hat mit 228 °C bis 395 °C ein breites Gleichgewichtserstarrungsintervall. Nach Ansicht der Autoren wird die Festigkeit der Legierungen hauptsächlich von zwei Beiträgen beeinflusst. Die Mischkristallverfestigung des Zinns, das fast kein Silber, aber etwa 10 Gew.% Sb lösen kann und nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze auch die Verfestigung durch die  $\text{Ag}_3[\text{Sn},\text{Sb}]$ -Phase erhöhen die Festigkeit. Die Duktilität der Legierungen in diesem System sinkt mit steigendem Volumenanteil der spröden SnSb-Phase.

Masson und Kirkpatrick (1986) führen auch das schlechtere Benetzungsverhalten

der Legierungen mit steigenden Sb-Gehalt auf die größere Menge an SnSb zurück. Nach Miric und Grusd (1998) sind die Benetzungseigenschaften von Sn65-Ag25-Sb10 schlechter als die der eutektischen Sn-Pb- und Sn-Ag-Legierungen. Dagegen zeigte die Legierung in den Benetzungsuntersuchungen von Poech und Ahrens (1996) gutes Benetzungsverhalten auf Kupfer- und Nickelsubstraten.

Wegen des hohen Ag-Gehalts ist die Sn-Ag-Sb-Legierung teuer. Bei der Anwendung der Legierung in Lotverbindungen zwischen Chip und Substrat wurde das Zerbrechen besonders von großen Si-Chips beobachtet. Miric und Grusd (1998) führen das auf die hohe Festigkeit (s. Tab. 2.5) und geringe Duktilität der Legierung zurück. Das Lot kann die auftretenden Scherdehnungen nicht durch plastische Verformungen aufnehmen und überträgt sie auf den Chip.

### 2.3.3 Gold-Zinn, Gold-Germanium und Gold-Silizium

Die eutektischen Legierungen von Gold mit Zinn, Germanium und Silizium zeichnen sich durch sehr hohe mechanische Festigkeit (s. Tab. 2.5), höchste Stabilität gegen Temperaturwechselbelastungen und, bedingt durch ihren hohen Edelmetallgehalt, sehr gute Korrosionsbeständigkeit aus (Olsen und Berg, 1979; Schlamp, 1986).

Das Gefüge der eutektischen Legierung Au80-Sn20 ( $T_E$ : 280 °C) besteht nach Song et al. (2001) aus abwechselnden Lamellen der  $\zeta$ -phase ( $Au_5Sn$ ) und der  $\delta$ -Phase ( $AuSn$ ). Die Legierungssysteme Au-Ge und Au-Si sind einfache eutektische Systeme mit dem eutektischen Punkt bei Au94-Si6 und 370 °C bzw. Au88-Ge12 und 356 °C (Hansen, 1958). Rehtanz (1986) hat das Gefüge von Au94-Si6 bei unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten untersucht. Beim schnellen Abkühlen bildet sich ein übersättigter Au-Mischkristall und die Legierung ist spröde. Wird die Legierung anschließend erwärmt, scheidet sich Silizium aus der Au-Matrix aus und die Legierung wird duktiler. Das eutektische Au-Ge verhält sich ähnlich (Illgen et al., 1991).

Tabelle 2.5: Zugfestigkeiten bei 25 °C nach Schlamp (1985) (Prüfgeschwindigkeit nicht bekannt)

Legierung	Zugfestigkeit [MPa ]
Sn-37Pb	28
Pb-5Sn	24
Sn-25Ag-10Sb	89
Au-12Ge	185
Au-3Si	255
Au-20Sn	275



Au-Sn und Au-Ge werden für hermetisch dichte, temperaturwechselfeste Lotverbindungen in Gehäusen in der Elektronik verwendet (Zimmermann, 1972; Kitchen, 1982). Alle drei Au-Basislote werden auch beim Anlöten von Si-Chips auf die Systemträger oder Gehäuse eingesetzt (Coad, 1968; Finch, 1972). Grusd und Jorgensen (1999) berichten aber von Beschädigungen des Si-Chips, da die Au-Lote aufgrund ihrer hohen Festigkeit und Steifheit durch Temperaturwechsel erzeugte Dehnungen nicht durch plastische Verformung aufnehmen, sondern ähnlich wie bei Sn65-Ag25-Sb10 auf den Chip übertragen. Wegen des hohen Preises für Gold und der geringen Verfügbarkeit werden Au-Lote in Anwendungen, für welche Alternativen vorhanden sind, nicht verwendet.

## 3 Beiträge zur Entwicklung bleifreier Lote

Das vorgegebene umfangreiche Anforderungsprofil, das die Anwendung an den Lotwerkstoff in der Verbindung zwischen Chip und Trägersubstrat im Inneren von elektronischen Bauelementen (Die-Attach) stellt, lässt erwarten, dass nur wenige Legierungen als Ersatz für die hochbleihaltigen Lote in Betracht kommen. In den folgenden Abschnitten wird das komplexe Anforderungsprofil detailliert beschrieben und die einzelnen Schritte zur Auswahl der Legierungen sowie zur experimentellen Untersuchung ihrer Eigenschaften vorgestellt.

### 3.1 Anforderungen an bleifreie Lotlegierungen

Legierungen, die Pb-Basislote ersetzen sollen, dürfen nicht nur kein Blei, sondern auch keine anderen umwelt- oder gesundheitsgefährdende Elemente enthalten. Verfügbarkeit und Kosten der in der Legierung verwendeten Elemente müssen bei der Entwicklung in Betracht gezogen werden, da die Bauelemente in der Massenfertigung von elektronischen Geräten eingesetzt werden.

Je nach Anwendungsgebiet und Einsatzbereich der elektronischen Bauelemente ergeben sich für die bei ihrer Herstellung verwendeten Lote unterschiedliche Anforderungen hinsichtlich der Schmelzbereiche. Die bisher für die Befestigung der Bauelemente auf der Leiterplatte in Betracht gezogenen Legierungen haben Liquidustemperaturen von 211 °C (Sn-Ag-Bi) bis 227 °C (Sn-Cu). Beim Lötprozess muss die Temperatur etwa 30 K über diesen Temperaturen liegen, um ein vollständiges Aufschmelzen des Lotes und eine ausreichende Benetzung der Lotflächen zu gewährleisten. Ein sicherer Lötprozess erfordert zusätzlich ein Prozessfenster von 10 K, so dass die maximale Prozesstemperatur zwischen 250 °C und 260 °C liegt. Damit ergibt sich für die im Inneren des Bauelements verwendeten Lote die Forderung nach einer Solidustemperatur von mindestens 260 °C. Auf der anderen Seite darf bei der Befestigung der Chips eine Prozesstemperatur von 450 °C nicht überschritten werden, damit die empfindlichen Strukturen auf der Oberfläche der Halbleiter nicht beschädigt oder zerstört werden. Unter Beachtung, dass auch diese Lötungen etwa 30 K über der Schmelztemperatur

stattfinden, ergibt sich eine maximale Liquidustemperatur der Lotlegierung von 420 °C.

Neben der mechanischen Befestigung dient die Lotschicht zur Ableitung der im Chip entstehenden Betriebswärme. Fehlstellen in der Lotverbindung wie Benetzungsfehler behindern die Wärmeableitung. Das kann zu Funktionsstörungen durch lokale Überhitzungen des Chips führen. Die verwendeten Legierungen für die Verbindung zwischen Chip und Systemträger müssen die verwendeten Substratmaterialien (Cu, Ni, Ag) gut benetzen, damit solche Fehlstellen in der Lotschicht nicht entstehen.

Eine weitere Anforderung an eine bleifreie Lotlegierung für Die-Attach-Anwendungen ist die für die Herstellung von dünnem Lotdraht ausreichende Verformbarkeit. Da Änderungen bezüglich der Form des Lotmaterials und der Prozessführung der Lötvorgänge ausgeschlossen werden sollen, werden die gegossenen Bolzen der Lotlegierung durch Strangpressen zu dünnem Lotdraht ( $\varnothing$  0,76 mm) umgeformt. Damit der hohe Umformgrad möglich ist, darf zum einen die Festigkeit der Legierung nicht zu hoch und zum anderen die Duktilität nicht zu niedrig sein.

Eine gewisse Duktilität der Lotlegierung ist auch in der Anwendung des Lotes in der Verbindung zwischen Chip und Trägersubstrat erforderlich. Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Chip ( $\alpha_{\text{Si}}$ :  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), Lot ( $\alpha_{\text{Pb}}$ :  $29 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) und Trägersubstrat ( $\alpha_{\text{Cu}}$ :  $17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) dehnen sich die Komponenten der Verbindung durch die während des Betriebs des Bauelements entstehende Wärme unterschiedlich stark aus. Das Lot muss die dabei entstehenden Dehnungen durch plastische Verformung aufnehmen, damit sie den Chip nicht beschädigen. Durch Ein- und Ausschaltprozesse des elektronischen Bauelements entstehen wiederholte Temperaturwechsel, die zur Ermüdung der Lotlegierung führen. Die Ermüdungsrisse vermindern einerseits die mechanische Festigkeit der Lotverbindung und andererseits auch die Ableitung der Betriebswärme. Neue Lotlegierungen sollen daher eine ähnlich hohe Beständigkeit gegenüber thermischer Ermüdungsbelastung aufweisen wie die bisher verwendeten Pb-Basislegierungen.

Bleifreie Legierungen für die Befestigung der Chips im Inneren der elektronischen Bauelemente sind bisher nicht bekannt (vgl. Kap. 2.3). Im Folgenden werden die verschiedenen Schritte zur Entwicklung von bleifreien Legierungen für diese Anwendung beschrieben.

### **3.2 Legierungsauswahl für Lote mit Schmelzbereichen von 260°C bis 420°C**

Als Ausgangsbasis für die Legierungsentwicklung wurden Legierungen, deren Schmelzbereich den in Abschnitt 3.1 definierten Anforderungen ( $T_L < 420 \text{ °C}$ ,  $T_S > 260 \text{ °C}$ )

entspricht, zusammengestellt. Dieser geforderte Schmelzbereich fällt in die bekannte Lücke zwischen den Schmelztemperaturen von Weich- ( $T_L < 320^\circ\text{C}$ ) und Hartloten ( $T_S > 500^\circ\text{C}$ ). Eine erste Auswahl erfolgte durch Recherche in der Literatur und in bekannten Phasendiagrammen. In Legierungssystemen, in denen keine bekannten Phasendiagramme vorlagen, wurde auf Abschätzungen anhand von Löslichkeiten und Steigung der Liquiduslinie in den jeweiligen binären Systemen sowie auf thermodynamische Extrapolationen zurückgegriffen. Insgesamt wurden mehr als 90 Legierungen auf der Basis von Aluminium, Silber, Bismut, Magnesium, Zinn und Zink als potentielle Lotlegierungen ausgewählt (Tab. 3.1). Für die jeweiligen Zusammensetzungen sind die in der Literatur angegebenen bzw. die abgeschätzten Schmelzbereiche („Literatur“), die durch thermodynamische Extrapolation ermittelten Schmelzbereiche („ChemSage“) und die experimentell bestimmten Schmelzbereiche („DSC“) angegeben.

Tabelle 3.1: Bleifreie Legierungen und ihre Schmelztemperaturen.

Legierung	ChemSage	DSC	Literatur	Quelle
Ag74Cu19Li7			380-420	(Lehrnickel et al., 1963)
Ag44Cu14Sb42			426	(Petzow et al., 1988)
Ag40Cu20Sb40			420-460	(Petzow et al., 1988)
Ag56Zn22Sn5Ga10In7	100-380		468*	
Ag56Zn12Sn15Ga10In7	160-400		444*	
Ag56Zn22Sn15In7	200-330	208-543	484*	
Ag53Zn22Sn15Ga10	210-360	180-522	414*	
Ag53Zn25Sn17Ga5	210-480	183-518	429*	
Ag46Zn22Sn15Ga10In7	100-320		341*	
Al33Zn45Ga20Li2			450*	
Al35Zn45Ga20	25-500		465*	
Al48Ge52			420	(Massalski, 1991)
Al60,5Ge36Si3,5			422-486	(Müller, 1990)
Al66,5Ge28Si5,5			440-460	(Müller, 1990)
Al64Mg36			450	(Massalski, 1991)
Bi100		268	271	(Massalski, 1991)
Bi99Cu1		268-282	271-400	(Massalski, 1991)
Bi96Cu4		268-412	271-600	(Massalski, 1991)
Bi99,7Mg0,3		262-273	260-263	(Massalski, 1991)
Bi98,4Cu1Mg0,6			260	(Villars et al., 1995)

Fortsetzung auf der folgenden Seite

<i>Fortsetzung</i>				
Legierung	ChemSage	DSC	Literatur	Quelle
Bi97,4Ag2,6		259	263	(Massalski, 1991)
Bi88Ag12		260-276	263-350	(Massalski, 1991)
Bi97,2Ag2,7Cu0,2		260-285	258	(Villars et al., 1995)
Bi99Ag0,5Cu0,5	260-271	260-278		
Bi99,5Sn0,5		264-275		
Bi99,5Zn0,5		268-276	268-270	(Massalski, 1991)
Bi95Sb5		268-288	280-320	(Massalski, 1991)
Bi98,3Ca1Mg0,6			265	(Villars et al., 1995)
Mg74Al12Ga8Zn6	330-520		480*	
Mg71Al15Ga8Zn6	330-470	328-397	460*	
Mg66Al20Ga8Zn6	340-450		425*	
Mg66Al20Ga5Zn9	330-461	331-436	426*	
Mg66Al20Ga11Zn3	350-450	342-429	427*	
Mg61Al18Ga12Zn9	321-412	328-397	400*	
Mg61Al25Ga8Zn6	340-420		390*	
Mg56Al23Ga12Zn9	330-407		365*	
Mg56Al29Ga6Zn9	340-429		357*	
Mg56Al35Zn9	400-450		350*	
Mg53Al19Ag28		401-407	404	(Petzow et al., 1988)
Mg69Al28Cu3		428-431	423	(Petzow et al., 1988)
Mg65Al33Sb2		428-433	435	(Petzow et al., 1988)
Sn80Ag15Cu5	209-408		390-450	(Wagner, 1951)
Sn70Ag25Cu5	209-430	217-407	350-370	(Wagner, 1951)
Sn70Ag15Cu15			360-485	(Wagner, 1951)
Sn60Ag25Cu15			400-450	(Wagner, 1951)
Sn50Ag40Cu10			370-420	(Wagner, 1951)
Sn53Zn42Ag2,5Al2,5	180-340	198-403	320-380	(Müller, 1990)
Sn34Ag14Sb52			450	(Masson et al., 1986)
Sn35Ag30Sb35	330-382	230-418		
Sn40Ag30Sb30	282-369	231-415		
Sn45Ag20Sb35	270-370	230-373		
Zn100		420	420	

*Fortsetzung auf der folgenden Seite*

<i>Fortsetzung</i>				
Legierung	ChemSage	DSC	Literatur	Quelle
Zn94Al6		381	381	(Massalski, 1991)
Zn89Al11		379-427	380-432	(Massalski, 1991)
Zn85Al15			380-440	(Müller, 1990)
Zn88Al6Ag6	380-457	382-408		
Zn88Al6Cu6	390-472	381-398	377	(Petzow et al.,1988)
Zn93Al6Ga1	340-390	380-398		
Zn91Al6Ga3	247-380	231-392		
Zn89Al6Ga5	20-380			
Zn89Al6Ge5		353-369	352	(Petzow et al.,1988)
Zn75Al20Cu5		374-401	377-395	(Müller, 1990)
Zn65Al20Cu15			415-425	(Müller, 1990)
Zn94,4Al2,6Cu3			376-405	(Zwingmann, 1974)
Zn93,6Al3,4Cu3	390-420	377-385	376-399	(Zwingmann, 1974)
Zn98,5Al1Cu0,5	380-420	380-417		
Zn86Al10Cu4		381-389		
Zn85Al9.5Cu5.5Mg0,03		371-411	367-397	(Davis, 1979)
Zn90.6Al8.4Cu1Mg0,02			376-404	(Davis, 1979)
Zn90Al5Cu4,9Mg0,1			370-454	(Müller, 1990)
Zn94.9Al5Mn0,1		379-385	378	(Petzow et al.,1988)
Zn90Al4Mg3Ga3	300-350	321-351	309-343	(Shimizu et al., 1999)
Zn93,5Al3Mg1,5Ga2	150-362		365*	
Zn92Al3Ga3,5Mg1,5	97-329		360*	
Zn92Al4,5Ga2Mg1,5	210-353		355*	
Zn92Al3Ga2Mg3	97-364		340*	
Zn88Al5Ga2Mg5	97-367		290*	
Zn87Al8Ga2Mg3	220-392	209-388	306*	
Zn97Mg3		368	364	(Massalski, 1991)
Zn92Mg3Al4	340-355	280-357	343	(Shimizu et al., 1999)
Zn51Mg49		343-356	340	(Massalski, 1991)
Zn50Mg47Al3		337-340	338	(Petzow et al.,1988)
Zn44Mg50Al6	340-347	337-348		
Zn40Mg50Al10	352-395			
Zn51Mg48Ga1	325-403	341-356		

*Fortsetzung auf der folgenden Seite*

Fortsetzung

Legierung	ChemSage	DSC	Literatur	Quelle
Zn49Mg48Ga3	325-359			
Zn47Mg48Ga5	325-335	315-344		
Zn97,5Sn2,5		393-427	390-420	(Müller, 1990)
Zn98,8Cu1,2			415-417	(Davis, 1979)

Weitere Legierungen wurden durch Abschätzung der Liquidustemperatur ausgewählt. Mögliche Basiselemente für eine bleifreie Legierung sind ungiftige Elemente mit einer Schmelztemperatur zwischen 230 °C und 500 °C. In Abbildung 3.1 ist der geforderte Schmelzbereich auf der Temperaturachse dunkel hinterlegt. Elemente mit Schmelztemperaturen im dargestellten Temperaturbereich sind in der Abbildung eingezeichnet.

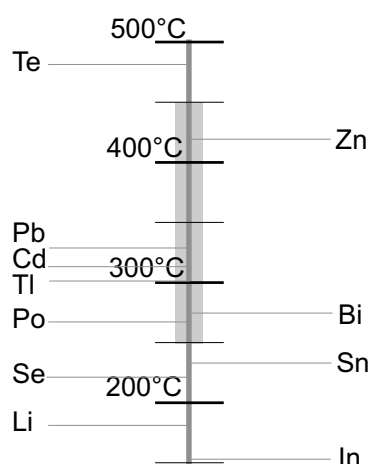


Abbildung 3.1: Mögliche Basiselemente für eine bleifreie Lotlegierung mit ihren Schmelztemperaturen.

Wegen der starken Reaktivität des Lithiums und der Toxizität von Tellur, Blei, Kadmium, Thallium und Polonium bzw. deren Verbindungen sind diese Elemente als Basis für Lotlegierungen ungeeignet. Unter den übrigen Elementen haben nur Bismut und Zink Schmelztemperaturen innerhalb der geforderten Grenzen. Weitere mögliche Basiselemente sind Silber, Aluminium und Magnesium mit Schmelztemperaturen  $T_m$  oberhalb von 450 °C. Durch Zulegieren geeigneter Elemente zu den Basiselementen können Schmelztemperaturen auf unter 450 °C gesenkt werden. In erster Näherung lässt sich mit Hilfe von Gleichung 3.1 das Absenken der Liquidustemperatur  $T_L$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c_{i,i}$  der weiteren Legierungselemente abschätzen.

$$T_L = T_m - \sum m_{L,i} c_{L,i} \quad (3.1)$$

Die Steigungen der Liquiduslinien  $m_{L,i}$  werden für die jeweiligen Elemente in den zugehörigen binären Phasendiagrammen abgelesen. In Tabelle 3.2 sind die Steigungen der jeweiligen Liquiduslinie sowie die maximale Löslichkeit  $c_{\max}$  für verschiedene Elemente im Silber-, Aluminium-, Magnesium- oder Zink-Mischkristall zusammengestellt.

Tabelle 3.2: Maximale Löslichkeiten und Steigung der Liquiduslinie für verschiedene Elemente bei Zugabe zu Silber, Aluminium, Magnesium und Zink.

	Silber		Aluminium		Magnesium		Zink	
	$c_{\max}$ [Gew. %]	$m_L$ $\left[\frac{K}{\text{Gew. \%}}\right]$	$c_{\max}$ [Gew. %]	$m_L$ $\left[\frac{K}{\text{Gew. \%}}\right]$	$c_{\max}$ [Gew. %]	$m_L$ $\left[\frac{K}{\text{Gew. \%}}\right]$	$c_{\max}$ [Gew. %]	$m_L$ $\left[\frac{K}{\text{Gew. \%}}\right]$
Ag			60	1	15	3		
Al					12	7	1	6,5
Bi	1,6	8			8	8		
Cu	8	7	5,7	2,8				
Dy					25	1,8		
Ga	13	14	20	3	8	6	1	4
Gd					23	2,5		
In	20	10			50	2,5		
Mg	8,5	30	17	6			0,5	18
Nd					2	5		
Sb	8	12						
Sn	12,5	12,5	1,7	7	14,5	2,25		
Y					12	3		
Yb					8	3		
Zn	22	10	67	3	6,2	6,2		

Außer dem Einfluss des jeweiligen Legierungselements auf den Schmelzbereich wurde auch die Neigung zur Bildung von intermetallischen Phasen mit dem Basiselement beachtet. Intermetallische Phasen beeinflussen die Verformbarkeit der Legierungen. In ternären oder höherkomponentigen Legierungen gibt es häufig Gefüge, die aus einem Gemisch mehrerer intermetallischer Phasen bestehen. Diese Legierungen sind zumeist sehr spröde. Bei der Auswahl wurde daher auf einen möglichst geringen Volumenanteil an intermetallischen Phasen in der Legierung geachtet. Häufig ist in ternären Legierungssystemen die Löslichkeit in der Matrixphase für beide Legierungselemente gegenüber den binären Löslichkeiten reduziert. Aufgrund der durch die gelösten Atome entstehenden Gitterverzerrungen ist es für eine möglichst hohe Löslichkeit vorteilhaft,



wenn ein binäres und ein ternäres Legierungselement mit jeweils einem deutlich größeren bzw. einem deutlich kleineren Atomradius als das Matrixelement zulegiert werden.

Die Auswertung der in Tabelle 3.2 zusammengefassten Werte für die negativen Steigungen der Liquiduslinie und der Löslichkeiten ergibt, dass Zinn, Zink, Gallium und Indium für die Erniedrigung der Schmelztemperatur von Silber besonders effektiv sind. In den zugehörigen binären Systemen hat die jeweilige Steigung der Liquiduslinie einen großen negativen Wert. Die Löslichkeit dieser Legierungselemente beträgt 12 bis 22 Gew.%. In Aluminium zeigen Zugaben von Magnesium, Gallium und Zink den stärksten Einfluss bei der Erniedrigung der Schmelztemperatur. Die Steigung der Liquiduslinien in den zugehörigen Phasendiagrammen ist zwar flacher als in den silberhaltigen Systemen, aber die Löslichkeiten dieser Legierungselemente im Aluminium sind mit bis zu 67 Gew.% sehr hoch. Zugaben von Aluminium, Bismut, Gallium und Zink als Legierungselement zu Magnesium senken die Schmelztemperatur am effektivsten. Auch in den magnesiumhaltigen Systemen verlaufen die Liquiduslinien flacher und die Löslichkeiten sind geringer als in den silberhaltigen Systemen. Sehr gering sind die Löslichkeiten für Legierungselemente in Zink. Zwar bewirken Zugaben von Aluminium, Gallium und Magnesium eine Erniedrigung der Schmelztemperatur, doch betragen ihre Löslichkeit im reinen Zink nur maximal 1 Gew.%. Die mit Gleichung 3.1 abgeschätzten Liquidustemperaturen sind in Tabelle 3.1 in der Spalte „Literatur“ aufgeführt und mit einem Stern markiert.

Außerdem wurde Zinn mit einer Schmelztemperatur von 230 °C, also unterhalb der geforderten Solidustemperatur, als mögliches Basiselement für eine neue Lotlegierung ausgewählt. Hier wurde umgekehrt versucht, Legierungselemente zu identifizieren, durch deren Zugabe die Solidustemperatur auf mindestens 260 °C erhöht wird.

In Legierungssystemen, in denen die Phasendiagramme nicht ausreichend bekannt sind, wurden die Schmelzbereiche mit Hilfe einer Computersoftware (*ChemSage*, GTT Technologies, Herzogenrath) bestimmt. Mit dem Programm können Liquidus- und Solidustemperatur auf der Basis thermodynamischer Modelle (z.B. ideale oder reguläre Lösung (Redlich und Kister, 1948)) mit höherer Genauigkeit als mit Gleichung 3.1 berechnet werden. Das Ergebnis einer solchen Rechnung am Beispiel der Legierung Mg61-Al18-Ga12-Zn9 ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Im Diagramm sind die auftretenden Phasen und ihre jeweiligen Molmengen für Temperaturen zwischen 0 °C und 500 °C dargestellt. In der Legierung Mg61-Al18-Ga12-Zn9 beginnt bei 412 °C (Liquidustemperatur) eine Mg-reiche Phase zu erstarren. Beim weiteren Abkühlen bilden sich die festen Phasen  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ,  $\text{Mg}_5\text{Ga}_2$  und  $\text{Mg}_5\text{Zn}_2\text{Al}_2$ . Bei 321 °C (Solidustemperatur) ist im Falle der Gleichgewichtserstarrung die Legierung vollständig fest.

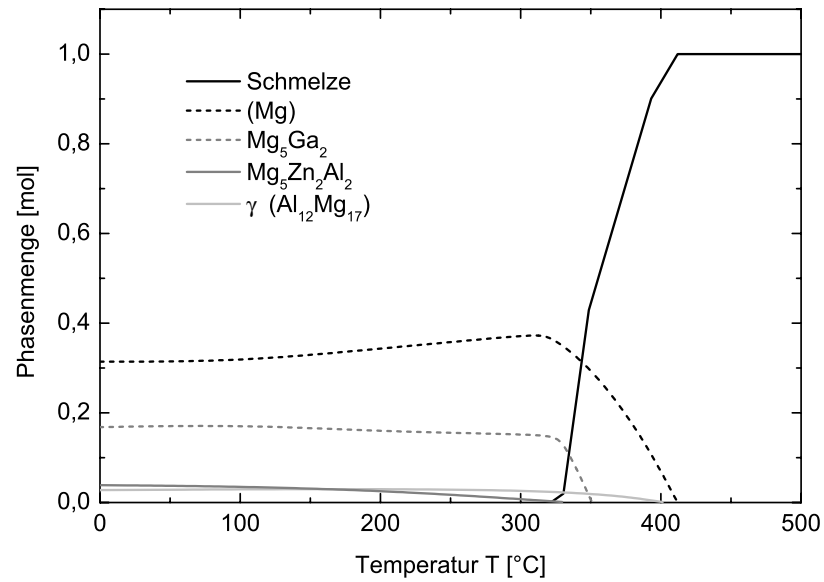


Abbildung 3.2: Gleichgewichtsberechnung der auftretenden Phasen in der Legierung Mg61-Al18-Ga12-Zn9.

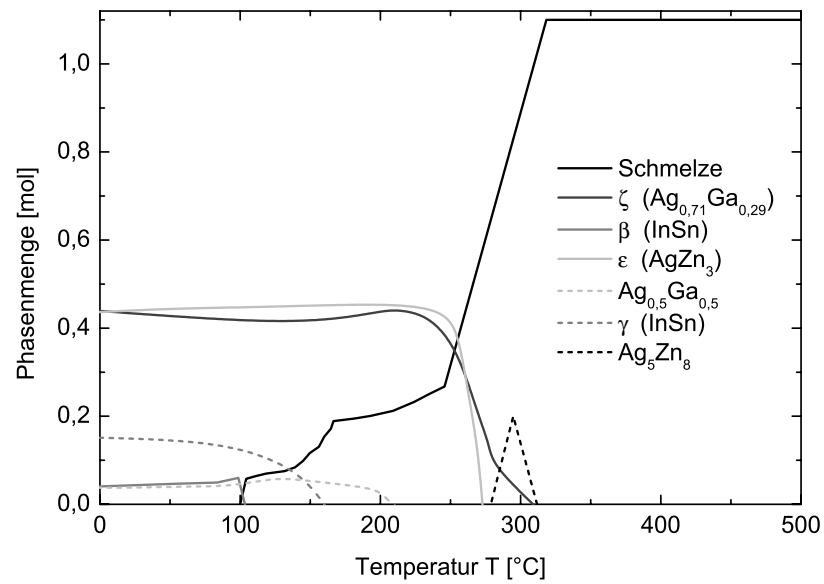


Abbildung 3.3: Gleichgewichtsberechnung der auftretenden Phasen in der Legierung Ag46-Zn22-Sn15-Ga10-In7.

Die mit Hilfe von Gleichung 3.1 abgeschätzten Liquidustemperaturen wurden durch die thermodynamischen Rechnungen überprüft. Für die Legierung Ag46-Zn22-Sn15-Ga10-In7 wurde beispielsweise eine Liquidustemperatur von 341 °C (vgl. Tab. 3.1) abgeschätzt. Die mit *ChemSage* berechneten Volumenanteile der verschiedenen auftretenden Phasen (Abb. 3.3) zeigen dagegen, dass erst ab 320 °C nur noch Schmelze vorliegt. Trotz der Abweichung ist die mit Gleichung 3.1 ermittelte Liquidustemperatur als erste Abschätzung aber ausreichend genau. Die Solidustemperaturen können nicht analog zu den Liquidustemperaturen aus Informationen der binären Phasendiagramme abgeschätzt werden. Ihre Abschätzung ist nur durch die thermodynamischen Extrapolationen mit *ChemSage* möglich. Weiter zeigt das Ergebnis der Rechnung aber auch, dass die  $\beta$ -Phase (In-Sn) bereits bei 100 °C aufschmilzt. Die Rechnungen sagen ebenfalls das Gleichgewichtsgefüge bei Raumtemperatur voraus. In der Legierung Ag46-Zn22-Sn15-Ga10-In7 liegen große Anteile der Phasen  $\text{AgZn}_3$  und  $\text{Ag}_{0,71}\text{Ga}_{0,29}$  sowie kleinere Anteile der InSn-Phasen ( $\beta$ ,  $\gamma$ ) und AlGa vor. In Tabelle 3.1 werden alle berechneten Schmelzbereiche für die verschiedenen Legierungen in der Spalte „ChemSage“ aufgeführt.

Die experimentelle Überprüfung der Schmelzbereiche erfolgte für mehr als 50 Legierungen. Bei der Herstellung dieser verschiedenen Legierungen wurden Ausgangsmetalle mit einer Reinheit von 99,999% bzw. 99,99% bei Kupfer und 99,9% bei Zink verwendet. Die Legierungen wurden in einem Vakuuminduktionsofen (Leybold, Erlensee) in Argonatmosphäre erschmolzen und in Fe-Kokillen zu Stangen oder Bolzen gegossen.

Schmelzbereiche ausgewählter Legierungen wurden durch eine thermische Analyse überprüft. Für die Proben wurde jeweils ein kleines Stück (ca. 1 g) von den Gussstücken entnommen. In einem Kalorimeter (Netzsch DSC 404, Selb) wurden sie mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min auf 550 °C erhitzt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die bei Phasenumwandlungen wie Schmelzen oder Erstarren auftretenden Wärmetönungen sind als Abweichungen vom linearen Verlauf der für das Aufheizen bzw. Abkühlen benötigten Heizleistung zu erkennen, wie in Abbildung 3.4 am Beispiel von Zn88-Al6-Ag6 gezeigt wird. Die Temperatur, bei der während des Aufheizens erstmals eine zusätzliche Wärmemenge benötigt wird, entspricht in diesem System der eutektoiden Umwandlung von  $\alpha$  zu  $\alpha' + (\text{Zn})$  bei 278 °C. Die Fläche unter dem Peak mit einem Maximum bei etwa 400 °C entspricht der für das Aufschmelzen der Probe verbrauchten Wärmemenge. Die in Abbildung 3.4 gezeigte Konstruktion der Tangenten berücksichtigt den Einfluss der nicht optimalen Wärmeübertragung von Probe zur Umgebung sowie von unterschiedlichen Probenmengen. Als Solidustemperatur er-

gibt sich  $381\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Aufgrund von Unterkühlungen während des Abkühlprozesses sind die Peaks in der zugehörigen Kurve zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Die Liquidustemperatur lässt sich demnach beim Abkühlen nicht bestimmen. Als Näherung für die Liquidustemperatur dient die Peaktemperatur in der Aufheizphase. Es wird angenommen, dass im Maximum die Phasenumwandlung abgeschlossen ist und keine zusätzliche Wärmemenge mehr benötigt wird. Kalorimetrisch gemessene Schmelzbereiche sind ebenfalls in Tabelle 3.1 angegeben.

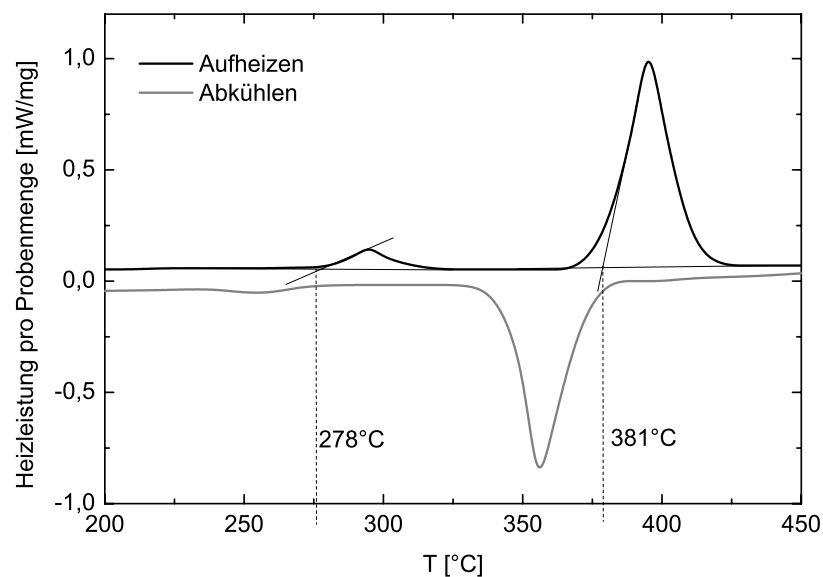


Abbildung 3.4: Ergebnis der kalorimetrischen Untersuchung der Legierung Zn-Al6-Ag6.

### 3.3 Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse

#### 3.3.1 Verformungsverhalten

Das Verformungsverhalten der 33 nach der Überprüfung der Schmelzbereiche ausgewählten Legierungen (Tab. 3.3) wurde in Stauchversuchen untersucht, da auch bei der Herstellung von Lotdraht durch Strangpressen vorwiegend Druckspannungen vorherrschen. Zylindrische Stauchproben ( $\varnothing$  10 mm, H 15 mm) wurden aus den gegossenen Stangen gedreht und in einer Universalprüfmaschine (Zwick-Roell, Ulm) mit definierten Prüfbedingungen (Temperatur, Traversengeschwindigkeit) axial gestaucht. In Fließkurven wurde der Zusammenhang zwischen der Formänderungsfestigkeit und dem Umformgrad aufgetragen.

Aus den in den Stauchversuchen ermittelten Werten der Formänderungsfestigkeit

Tabelle 3.3: Legierungen für Stauchversuche.

Legierung		
Ag56Zn22Sn15In7	Mg61Al18Ga12Zn9	Zn88Al6Cu6
Ag53Zn22Sn15Ga10	Mg53Ag28Al19	Zn93Al6Ga1
		Zn97Mg3
Bi100	Sn70Ag25Cu5	Zn92Mg3Al4
Bi99Cu1	Sn53Zn42Ag2,5Al2,5	Zn90Al4Mg3Ga3
Bi99,3Mg0,7	Sn35Ag30Sb35	Zn51Mg49
Bi97,4Ag2,6	Sn40Ag40Sb30	Zn44Mg50Al6
Bi88Ag12	Sn45Ag20Sb35	Zn51Mg48Ga1
Bi95Sb5		Zn47Mg48Ga5
Bi99,5Sn0,5	Zn100	Zn93,6Al3,4Cu3
Bi99,5Zn0,5	Zn94Al6	Zn86Al10Cu4
Bi99Ag0,5Cu0,5	Zn88Al6Ag6	Zn98,5Al1Cu0,5

$k_f$  lässt sich mit Hilfe der Gleichung 3.2 von Laue und Stenger (1976) die benötigte Presskraft  $F$  für die Drahtherstellung durch direktes Strangpressen berechnen.

$$F = F_P + F_R = \frac{A_0 \cdot k_f \cdot \varphi_h}{\eta_F} + D_0 \cdot \pi \cdot l \cdot \mu_w \cdot k_f \quad (3.2)$$

Die benötigte Presskraft  $F$  setzt sich aus einem Beitrag durch die eigentliche Umformkraft für das Material  $F_P$  und einem Beitrag durch die Reibung zwischen dem umzuformenden Material und dem Rezipienten der Strangpresse  $F_R$  zusammen. In beide Beiträge geht die Formänderungsfestigkeit  $k_f = F/A$  des Materials ein. Die Umformkraft  $F_P$  hängt außerdem von der logarithmischen Formänderung  $\varphi_h$ , der Querschnittsfläche des Bolzens  $A_0$  und einem Formänderungswirkungsgrad der Strangpresse  $\eta_F$  ab. Der Beitrag der Reibungskraft wird dagegen noch vom Durchmesser  $D_0$  und Länge  $l$  des Bolzens sowie dem Reibungskoeffizienten für die Wandreibung  $\mu_w$  beeinflusst. Weder der Formänderungswirkungsgrad  $\eta_F$  noch der Reibungskoeffizient für die Wandreibung  $\mu_w$  sind für die verwendeten Kombinationen vom jeweiligen Material und Strangpresse bekannt. Ihre experimentelle Ermittlung wäre aufwendig gewesen, da sie für jede Legierung einzeln erfolgen muss. Daher wurde nicht Gleichung 3.2, sondern ein qualitatives Vergleichskriterium zur Beurteilung des Verformungsverhaltens verwendet.

Die Lotlegierung Sn65-Ag25-Sb10 gilt als schwer umformbar (vgl. Kapitel 2.3.2), sie kann aber zur industriellen Herstellung von Lotdraht bei einer Temperatur von 190 °C und mit einer Umformgeschwindigkeit  $\dot{\varphi} = 0,02 \text{ s}^{-1}$  stranggepresst werden. Legierungen mit einer höheren Formänderungsfestigkeit als Sn65-Ag25-Sb10 lassen sich mit konventionellen Strangpressen nicht mehr zu sehr dünnem Draht umformen. Für die untere

Grenze für ausreichendes Verformungsvermögen wird als Vergleichskriterium die Fließkurve für Sn65-Ag25-Sb10 herangezogen. Sie ist in den folgenden Diagrammen (Abb. 3.5 - 3.10) als dicke Linie mit ausgefüllten quadratischen Symbolen dargestellt.

Die Prüftemperatur für die neuen Lotlegierungen muss mindestens 50 K unter der jeweiligen Solidustemperatur liegen, damit kein Aufschmelzen der Probe durch die Erwärmung während der Verformung auftritt. Die Versuche wurden bei 170 °C oder 310 °C durchgeführt. Da die Basismetalle der neuen Legierungen weniger duktil sind als das bisher eingesetzte Blei, wurde erwartet, dass sich die neuen Legierungen deutlich schwerer umformen lassen als die bisher verwendeten Lotlegierungen. Daher wurde in den Stauchversuchen mit den neuen Legierungen die Umformgeschwindigkeit mit  $\dot{\varphi} = 0,003 \text{ s}^{-1}$  während des Stauchens deutlich langsamer gewählt als die Umformgeschwindigkeiten, die bisher beim Strangpressen von Lotdraht auftraten. Die aufgenommenen Fließkurven sind für die verschiedenen Legierungsgruppen in den Abbildungen 3.5 - 3.10 dargestellt.

Die untersuchten Sn-Legierungen lassen sich aufgrund ihrer Verformungseigenschaften in zwei Gruppen unterteilen (Abb. 3.5). Die Sn-Legierungen, die Antimon als Legierungselement enthalten, zeigen mit über 100 MPa eine mehr als doppelt so hohe Fließspannung als die Sn-Legierungen ohne Antimon mit etwa 50 MPa. Nach Einsetzen der plastischen Verformung steigt die Formänderungsfestigkeit zur Stauchfestigkeit (Maximaler Wert der nominalen Druckspannung) an. Bei weiterer Verformung ist eine leichte Entfestigung des Materials zu beobachten. Der Vergleich der Fließkurven der neuen Sn-Legierungen mit der Fließkurve für Sn65-Ag25-Sb10 ergibt, dass die Stauchfestigkeiten der antimonhaltigen Sn-Legierungen mit zwischen 130 MPa und 180 MPa zwei bis dreimal so hoch sind wie die Stauchfestigkeit von Sn65-Ag25-Sb10 mit 60 MPa. Damit sind die drei antimonhaltigen Sn-Legierungen zu fest für eine Umformung zu dünnem Lotdraht. Dagegen zeigen die beiden anderen Sn-Legierungen Sn70-Ag25-Cu5 und Sn53-Zn42-Ag2,5-Al2,5 mit etwa 50 MPa eine geringere Stauchfestigkeit als Sn65-Ag25-Sb10. Ihre Verformungseigenschaften sollten eine Umformung zu dünnem Lotdraht zulassen.

Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Legierungen zeigen die meisten Bi-Legierungen keine Entfestigung (Abb. 3.7 und 3.8). Nur die Fließkurven von Bi99,5-Zn0,5 und Bi99,5-Sn0,5 fallen in unterschiedlichem Ausmaß ab (Abb. 3.8). Die anderen Bi-Legierungen weisen im untersuchten Bereich mit zunehmender Verformung eine leicht ansteigende oder konstante Formänderungsfestigkeit auf. Daher kann die Stauchfestigkeit nicht bestimmt werden. Sowohl die Fließspannung als auch die Formänderungsfestigkeiten im Bereich der plastischen Verformung liegen aber mit 10 MPa

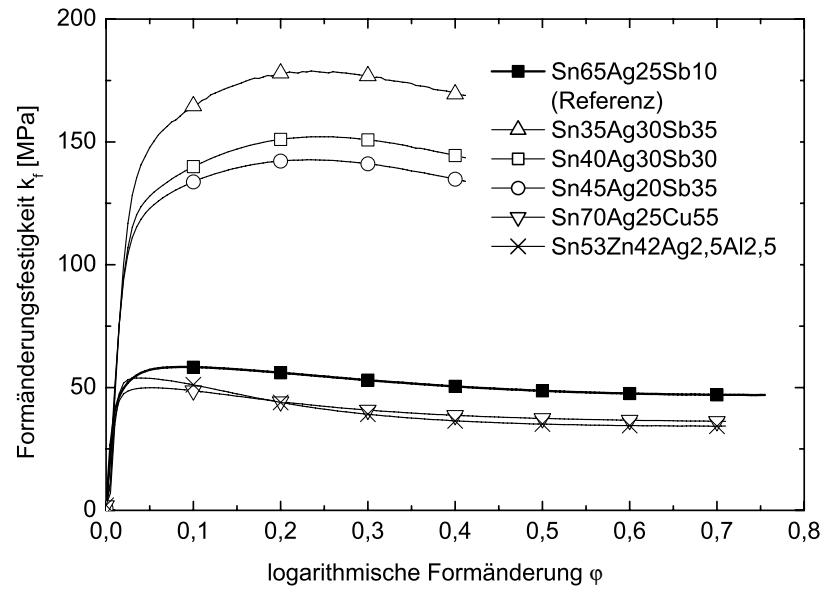


Abbildung 3.5: Fließkurven der Sn-Legierungen bei 170 °C.

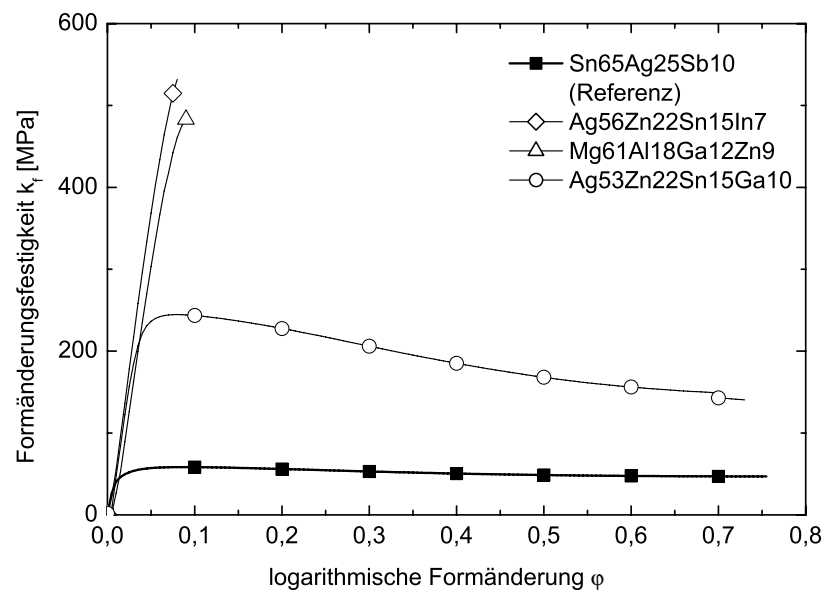


Abbildung 3.6: Fließkurven der Ag- und Mg-Legierungen bei 170 °C.

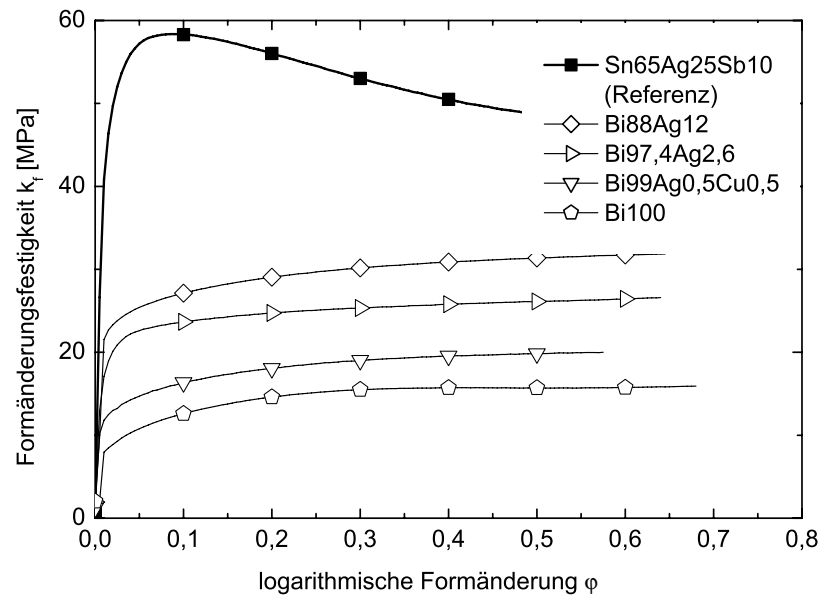


Abbildung 3.7: Fließkurven der Bi-Legierungen bei 170 °C.

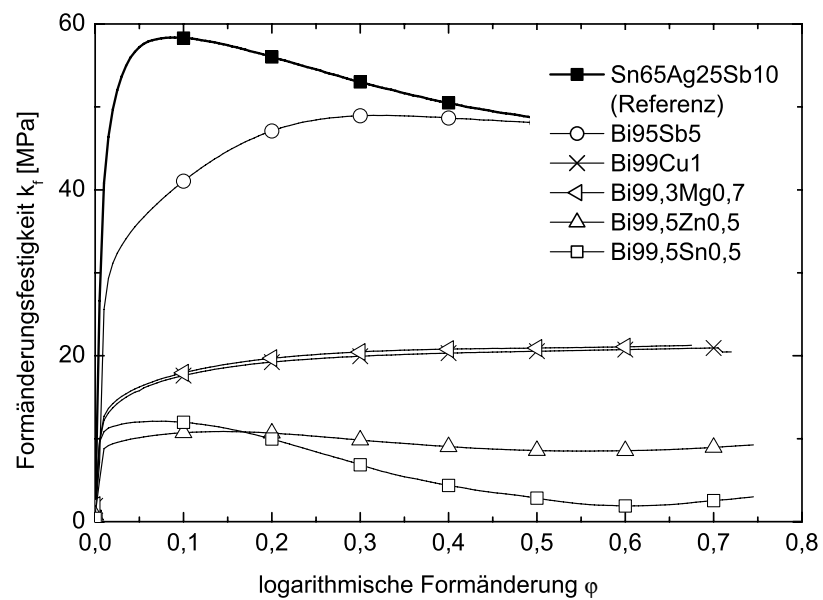


Abbildung 3.8: Fließkurven der Bi-Legierungen bei 170 °C.



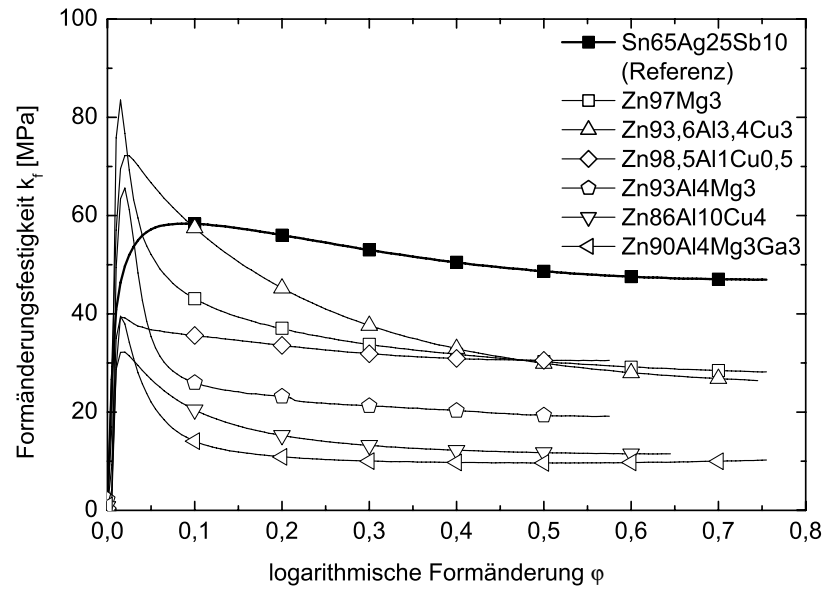


Abbildung 3.9: Fließkurven der Zn-Legierungen bei 310 °C.

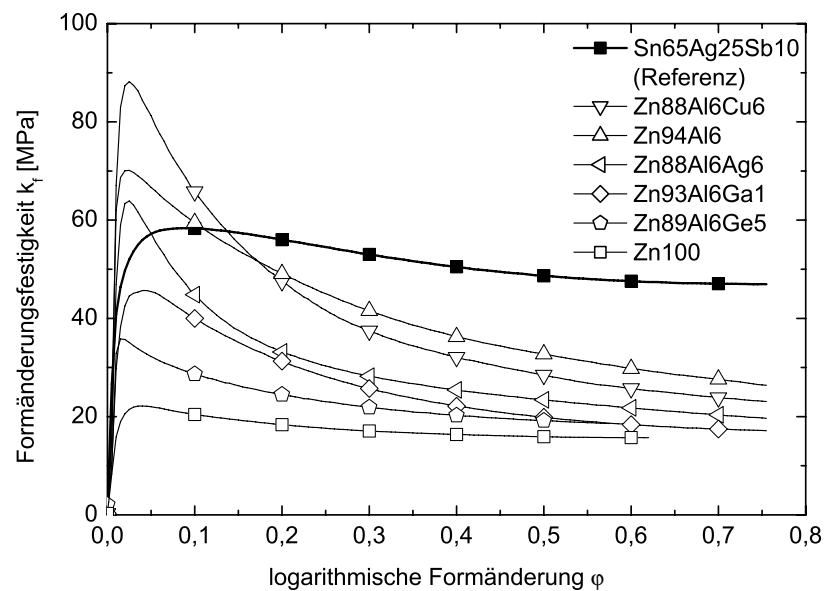


Abbildung 3.10: Fließkurven der Zn-Legierungen bei 310 °C.

bis 30 MPa deutlich unterhalb der entsprechenden Werte der Legierung Sn65-Ag25-Sb10. Die Proben der Bi-Legierungen verformen sich während des Stauchens homogen und ohne Rissbildung, wie am Beispiel von Bi97,4-Ag2,6 (Abb. 3.11a) gezeigt ist.

Die Zn-Legierungen wurden wegen ihrer höheren Solidustemperatur bei 310 °C gestaucht. Ihre Fließkurven sind in den Abbildungen 3.9 und 3.10 dargestellt. Die gemessenen Fließspannungen liegen zwischen 20 MPa für reines Zink und 80 MPa für Zn89-Al6-Cu5. Die meisten Zn-Legierungen zeigen nach Beginn der plastischen Verformung eine ausgeprägte Entfestigung. Die Formänderungsfestigkeit fällt auf bis zu ein Drittel der Stauchfestigkeit ab. Die Stauchfestigkeit von Zn97-Mg3, Zn93-Al4-Mg3, Zn89-Al6-Cu5, Zn94-Al6, Zn89-Al6-Ag5 und Zn93,6-Al3,4-Cu3 ist höher als 60 MPa, der Stauchfestigkeit von Sn65-Ag25-Sb10. Außerdem wurde in einigen Proben der Legierungen die Bildung von Rissen beobachtet (Abbildung 3.11b). Reines Zink, Zn89-Al4-Mg3-Ga3, Zn86-Al10-Cu4, Zn98,5-Al1-Cu0,5, Zn89-Al6-Ga5 und Zn93-Al6-Ga1 haben dagegen Stauchfestigkeiten zwischen 20 MPa und 45 MPa und verformen sich ähnlich wie die Bi-Legierungen homogen und ohne Rissbildung.

Die gegossenen Legierungen auf der Basis von Zn-Mg und Mg sind überwiegend so spröde, dass es bei der Herstellung der Stauchproben durch Drehen immer wieder zum Abplatzen von Material an den Kanten kam. Nur von der Legierung Mg56-Al23-Ga12-Zn9 konnten brauchbare Stauchproben hergestellt werden. Diese Legierung sowie die Ag-Legierung Ag56-Zn22-Sn15-In7 zeigen mit etwa 500 MPa die höchsten Fließspannungen von allen untersuchten Legierungen. Allerdings tritt in diesen Legierungen keine plastische Verformung der Proben auf. Sie zerbersten fast unmittelbar nach Überschreiten der Fließspannung (Abb. 3.11c). Die Stauchversuche der Legierung Ag53-Zn22-Sn15-Ga10 ergeben, dass Fließspannung und Stauchfestigkeit der Legierung mit 200 MPa bzw. 250 MPa deutlich höher als die der Legierung Sn65-Ag25-Sb10 sind (Abb. 3.6). In den Stauchproben der Legierung bildeten sich während der Verformung ebenfalls Risse.



3.11a: Bi97,4-Ag2,6

3.11b: Zn88-Al6-Cu6

3.11c: Ag56-Zn22-Sn15-In7

Abbildung 3.11: Stauchproben verschiedener Legierungen nach der Verformung.

Die gemessenen Fließkurven wurden mit der Fließkurve von Sn-Ag-Sb verglichen. Sind wesentlich höhere Kräfte für die Verformung erforderlich, d.h. verläuft die Fließkurve oberhalb des Vergleichskriteriums, ist die Legierung zu schwer verformbar und für die Herstellung von Lotdraht mittels Strangpressens daher nicht geeignet. In Tabelle 3.4 sind die Legierungen, die aufgrund günstiger Verformungseigenschaften für weitere Experimente ausgewählt wurden, zusammengestellt.

Tabelle 3.4: Legierungen für Drahtherstellung.

Legierung		
Bi100	Bi95Sb5*	Zn100
Bi99Cu1	Bi99,5Sn0,5*	Zn93Al6Ga1
Bi99,3Mg0,7*	Bi99,5Zn0,5	Zn90Al4Mg3Ga3*
Bi97,4Ag2,6	Bi99Ag0,5Cu0,5	Zn93,6Al3,4Cu3
Bi88Ag12		Zn86Al10Cu4

Diese Legierungen wurden mit einer 100 t-Strangpresse (Collin, Aichach) zu Lotdraht mit einem Durchmesser  $\varnothing$  0,76 mm stranggepresst. Es wurde das direkte Strangpressverfahren angewandt, d.h. Gussbolzen der jeweiligen Legierung wurden mit Hilfe eines Stempels durch eine Matrize mit entsprechendem Durchmesser gedrückt. Die Temperatur beim Strangpressen wurde entsprechend den Ergebnissen der Stauchversuche gewählt. Legierungen auf Bi-Basis wurden bei 200 °C, Legierungen auf Zn-Basis bei 310 °C gepresst. Das anschließende Wickeln des gepressten Drahtes auf Spulen erfolgte automatisch mit einer Drahtwickelmaschine (IWT, Erlangen).

Die Legierungen, aus denen keine verwendbaren Drähte hergestellt werden konnten, sind in Tabelle 3.4 mit einem Stern markiert. Bei der Umformung von Bi95-Sb5 schoss bei hohem Pressdruck explosionsartig feines Metallpulver aus der Strangpresse. Die Drähte der Legierungen Bi99,3-Mg0,7, Bi99,5-Sn0,5 und Zn90-Al4-Mg3-Ga3 waren nach dem Strangpressen spröde und zerbrachen beim Wickeln in kleine Bruchstücke.

### 3.3.2 Benetzungseigenschaften

Für eine fehlerfreie Funktion der elektronischen Bauelemente ist eine intakte Lotschicht zwischen dem Chip und dem Trägersubstrat Voraussetzung. Zur Vermeidung von Benetzungsfehlern in der Lotschicht müssen die in der Verbindung verwendeten Legierungen die Verbindungskomponenten möglichst gut benetzen.

### Aufschmelztests

Die Benetzungseigenschaften der aufgrund ihrer leichten Verformbarkeit ausgewählten Legierungen wurden in Aufschmelztests auf verschiedenen Substratmaterialien beurteilt. Als Substratmaterial standen Systemträger aus Kupfer zur Verfügung, von denen ein Teil mit Nickel oder Silber beschichtet war. Die Oberflächen wurden von Verunreinigungen (Oxidschichten, Fett) gereinigt. Kleine Drahtstücke der zu untersuchenden Legierungen (ca. 5 mm) wurden auf unbeschichteten, Ni-beschichteten und Ag-beschichteten Systemträgern in einem horizontalen Quarzrohrföfen (Linn Elektro Therm GmbH, Bad Frankenhausen) 50 K über der jeweiligen Liquidustemperatur aufgeschmolzen (Abb. 3.12). Strömendes Formiergas (95% N<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>) verhinderte Oxidation. Die Proben wurden zwei Minuten bei der maximalen Temperatur gehalten und dann unter Formiergas abgekühlt.

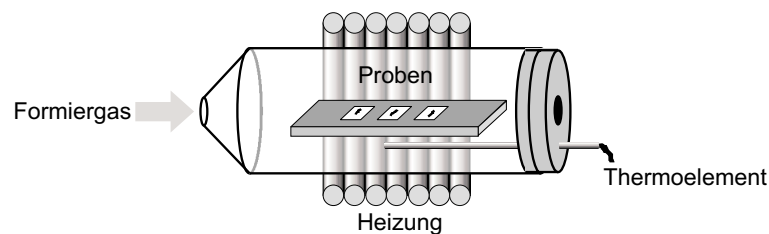
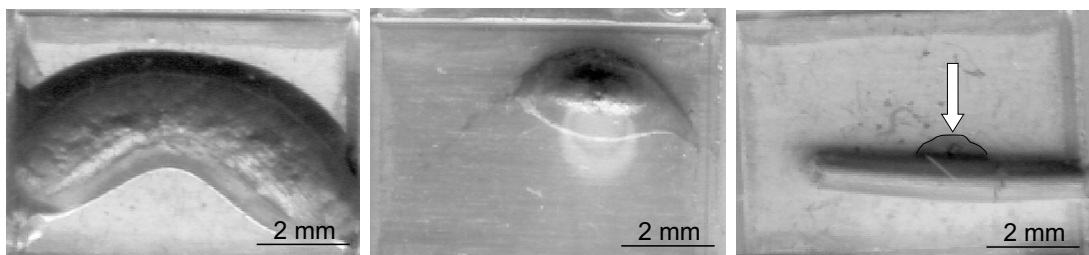


Abbildung 3.12: Schema der Aufschmelzversuche im Quarzrohrföfen.

Eine qualitative Bewertung der Benetzungseigenschaften der Legierungen auf den unterschiedlichen Substratmaterialien ermöglicht die visuelle Betrachtung nach dem Abkühlen: Bei Legierungen mit guten Benetzungseigenschaften verläuft die Schmelze auf dem Substrat (Abb. 3.13a) und haftet nach der Erstarrung. Bei anderen Proben zieht sich die Schmelze zu einem Tropfen zusammen (Abbildung 3.13b).



3.13a: Bi99-Cu1 auf Ag

3.13b: Bi100 auf Cu

3.13c: Zn93-Al6-Ga1 auf Ni

Abbildung 3.13: Proben nach den Aufschmelzversuchen im Quarzrohrföfen.

Reines Zink bildet um das Drahtstück auf dem Substrat einen Bereich mit gelblichem Belag aus. Eine Oxidschicht auf den flüssigen Zn-Legierungen verhindert die Benetzung

der verschiedenen Substratmaterialien. Das benutzte Formiergas konnte offensichtlich die vorhandene Oxidschicht auf den Zn-Legierungen nicht reduzieren. An Stellen, an denen die Oxidhaut aufgerissen ist, breitet sich etwas Schmelze auf dem Substrat aus (Abb. 3.13c). Die Haftung dieser Drahtstücke ist so gering, dass sie teilweise nach der Erstarrung vom Substrat abfallen.

Zur besseren Quantifizierung des Benetzungsverhaltens wurden Kontaktwinkel nach der Abkühlung bestimmt. Dazu wurden metallographische Querschliffe der Proben mittig und senkrecht zur Lotschicht angefertigt. Die getrennten Proben wurden in Epoxidharz eingebettet, mit SiC-Papier geschliffen (Körnung 220 bis 2400) und mit Diamantpaste poliert ( $6\text{ }\mu\text{m}$ - $0,25\text{ }\mu\text{m}$ ). Benetzt eine Legierung das Substratmaterial, ist der Kontaktwinkel kleiner als  $90^\circ$  (Abb. 3.14a), bei Entnetzungstendenz ist der Winkel größer als  $90^\circ$  (Abb. 3.14b). Die Kontaktwinkel der verschiedenen Kombinationen von Lotlegierungen und Substratmaterialien sind in Abbildung 3.15 dargestellt und mit der Referenzlegierung Sn65-Ag25-Sb10 verglichen. Eine Auswertung der Proben der verschiedenen Zn-Legierungen war wegen der fehlenden Haftung nicht möglich.

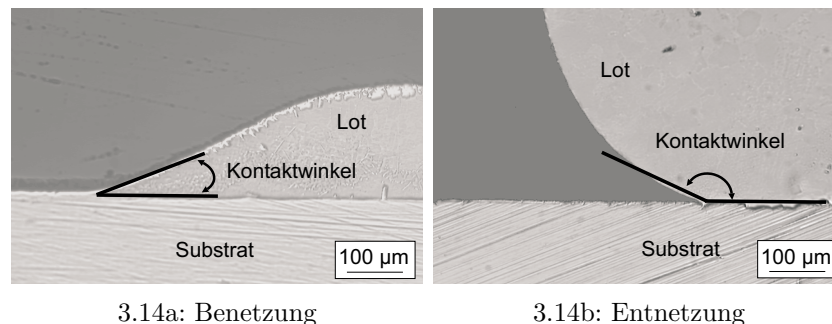


Abbildung 3.14: Kontaktwinkel metallographischer Schliffbilder (lichtmikroskopische Aufnahmen).

Die Kontaktwinkel sind für alle untersuchten Legierungen auf mit Silber beschichteten Substraten am kleinsten. Sie variieren zwischen etwa  $10^\circ$  für Sn65-Ag25-Sb10 und Bi99-Cu1 und etwa  $25^\circ$  für die anderen untersuchten Bi-Legierungen. Die Kontaktwinkel auf den mit Nickel beschichteten Substraten liegen für Bi100, Bi97,4-Ag2,6 und Bi99-Cu1 zwischen  $25^\circ$  und  $40^\circ$  und sind etwas höher als auf Silber. Schlechtere Benetzung zeigte Sn65-Ag25-Sb10 auf Nickel mit etwa  $60^\circ$ . Der Kontaktwinkel von Bi99,5-Zn0,5 auf Nickel konnte nicht gemessen werden. Die Drahtstücke fielen aufgrund fehlender Haftung vom Substrat ab. Bi-Legierungen benetzen Kupfer nur unzureichend.

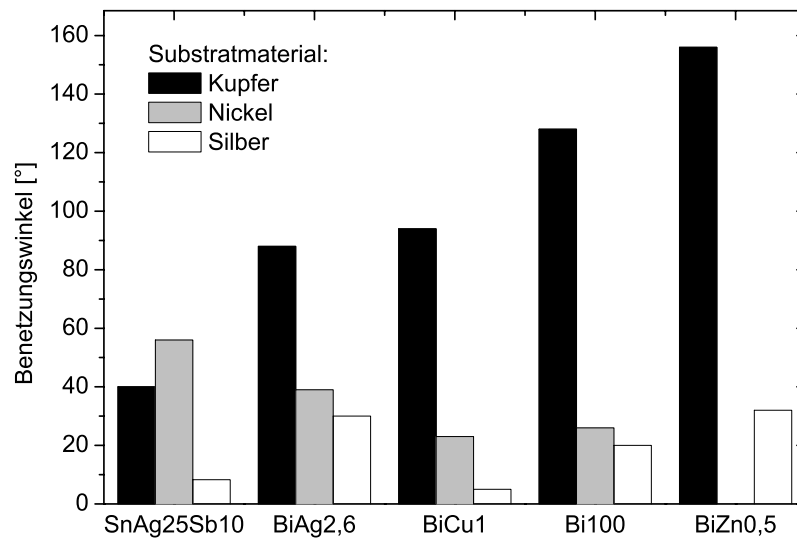


Abbildung 3.15: Kontaktwinkel einiger Bi-Legierungen und Sn65-Ag25-Sb10 auf verschiedenen Substraten.

### Ultraschallmikroskopie

Lotverbindungen aus Bi-Legierungen, die dem Aufbau in elektronischen Bauelementen entsprechen, wurden hergestellt, indem mit einer in der Fertigung von Leistungsbau-elementen verwendeten Lötmaschine (Soft Solder Dispenser, ESEC, Cham, CH) Si-Chips ( $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) auf Kupfersubstrate gelötet wurden (Abb. 3.16).

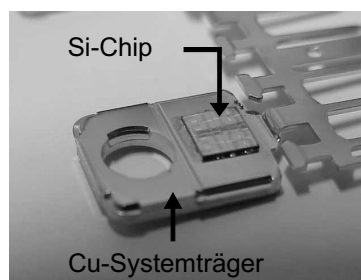


Abbildung 3.16: Cu-Systemträger mit aufgelötetem Si-Chip.

Die Untersuchung der entstandenen Lotverbindungen auf Poren, Benetzungsfehler und Risse erfolgte mit einem Ultraschallmikroskop (Sonoscan Inc., Elk Grove Village, USA). Es wurden von jeder Legierung 15 Proben untersucht. Ein Teil der hergestellten Proben wurde außerdem auf ihre Ermüdungsfestigkeit gegenüber thermischer Wechselbelastung getestet (s. Kap. 3.3.3). Im Ultraschallmikroskop wurden die in einem Wasserbad liegenden Proben mit einer Frequenz von 50 MHz durchstrahlt. An jeder

Grenzfläche zwischen verschiedenen Phasen, wie z.B. zwischen Legierung und Pore, wird die Ultraschallwelle teilweise reflektiert. Ein piezoelektrischer Wandler rastert die Probe ab und detektiert orts aufgelöst den reflektierten Anteil. Es entsteht eine zweidimensionale Projektion der Lotverbindung, in der die Intensität der reflektierten Strahlung durch verschiedene Graustufen dargestellt ist (Abb. 3.17). Fehlstellen in der Lotschicht wie Entnetzung, Poren oder Ermüdungsrisse lassen sich vom ungeschädigten Lot unterscheiden. Die Lotschicht ist in den erzeugten Bildern hellgrau, Fehler in der Lotschicht und das Kupfersubstrat erscheinen dunkelgrau.

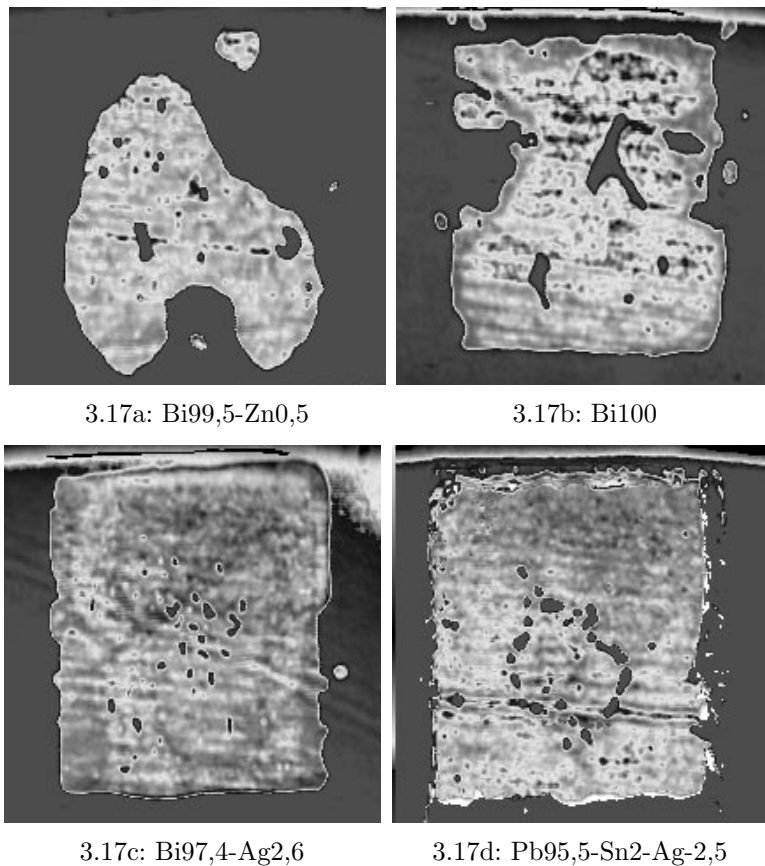


Abbildung 3.17: Aufnahmen von verschiedenen Lotverbindungen im Ultraschall-Mikroskop.

Schlechte Benetzung des Kupfersubstrates zeigt sich häufig durch große zusammenhängende Fehlstellen am Rand der Lotschicht, wie sie für die Legierung Bi99,5-Zn0,5 in Abb. 3.17a gezeigt werden. Das Lot hat sich im flüssigen Zustand nicht auf dem Kupfersubstrat ausgebreitet. Auch in den Lotverbindungen aus reinem Bismut (Abb. 3.17b) werden ähnliche Benetzungsfehler, wenn auch weniger stark ausgeprägt, beobachtet. Außerdem haben sich in der Mitte der Lotschicht große Poren gebildet. Die Bilder der Legierungen Bi97,4-Ag2,6 und Bi99-Cu1 zeigen dagegen nur wenige kleine

Poren, wie in Abbildung 3.17c am Beispiel von Bi97,4-Ag2,6 zu sehen ist. Die Poren sind entweder gleichmäßig im untersuchten Material verteilt oder sie häufen sich in einem Gebiet in der Mitte der Lotschicht. Eine solche oft kreisförmige Anordnung der Poren wurde auch in der Pb-haltigen Lotlegierung beobachtet (Abb. 3.17d) und ist aus der Literatur bekannt (Radeck und Kellenberger, 1999).

Als quantitatives Maß für die Qualität der Lotverbindung nach der Herstellung wurde der Anteil der geschädigten Fläche an der gesamten Fläche der projizierten Lotschicht gewählt. Dazu wurden die vom Ultraschallmikroskop erzeugten Projektionen der Lotverbindungen mittels quantitativer Bildanalyse ausgewertet. In Abbildung 3.18 sind die Mittelwerte des geschädigten Flächenanteils durch die ausgefüllten Symbole sowie die jeweilige Standardabweichung für die verschiedenen Bi-Legierungen dargestellt. Zum Vergleich wurden auch Lotverbindungen aus einer bisher in elektronischen Bauelementen verwendeten Legierung (Pb95,5-Sn2-Ag-2,5) untersucht. Ein in der Industrie üblicher Grenzwert bei Untersuchungen mit dem Ultraschallmikroskop ist ein zulässiger Flächenanteil der Fehlstellen von maximal 5% und ein maximaler Flächenanteil für eine einzelne Pore von 1%.

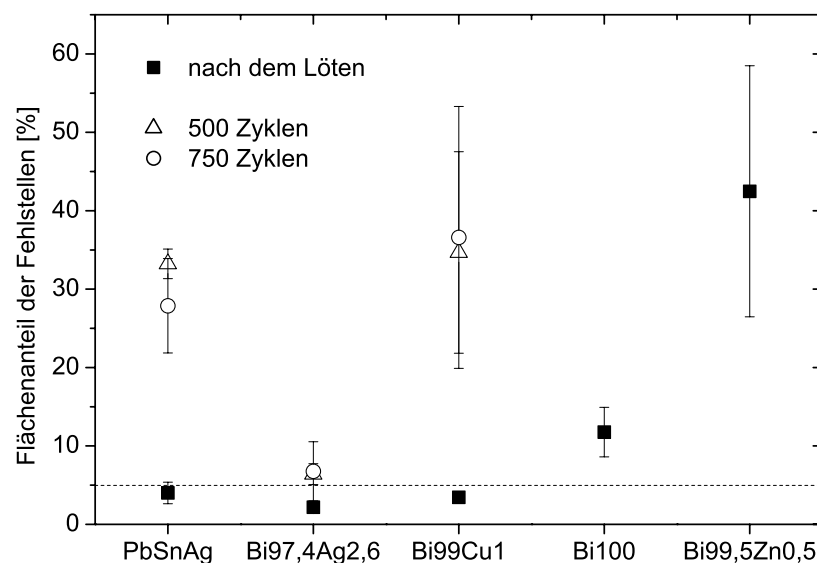


Abbildung 3.18: Flächenanteil der Fehlstellen in der Lotschicht.

Der Anteil der Benetzungsfehler an der Gesamtfläche in der Projektion der Lotschicht ist mit etwa 10% beim reinen Bismut und mit über 40% bei Bi99,5-Zn0,5 höher als bei den anderen Legierungen und liegt deutlich über dem Grenzwert von 5% (Abb. 3.18). Bei den beiden anderen Legierungen Bi97,4-Ag2,6 und Bi99-Cu1 ergibt die quantitative Auswertung wie auch bei Pb95,5-Sn2-Ag2,5 einen Anteil unterhalb von 5%.

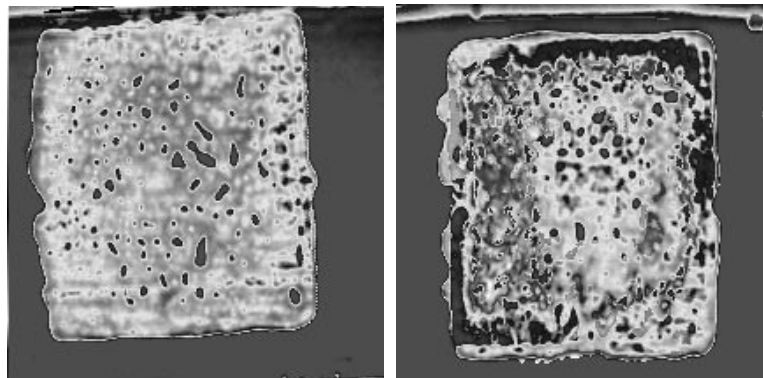


### 3.3.3 Thermische Ermüdung

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, wirken während des Betriebs der elektronischen Bauelemente Temperaturwechsel auf die Lotverbindung. Aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten entstehen zyklische Spannungswechsel, die zur Ermüdung des Materials führen können. Legierungen für die Anwendung in elektronischen Bauelementen sollen daher eine hohe Beständigkeit gegenüber thermischer Wechselbelastung zeigen.

Lotverbindungen aus Bi97,4-Ag2,6 und Bi99Cu1, die in den Stauchversuchen und Benetzungsuntersuchungen die besten Ergebnisse zeigten, wurden auf Rissbildung durch Temperaturwechsel untersucht. Die Herstellung der Proben und die Untersuchungen im Ultraschallmikroskop erfolgten auf die gleiche Weise wie bei den Benetzungsuntersuchungen im Kapitel 3.3.2. Die Temperaturwechselbelastung (je 15 Minuten bei  $-55^{\circ}\text{C}$  und  $+155^{\circ}\text{C}$ ) wurde in einem Zweikammerofen (Weiss Umwelttechnik, Reiskirchen-Lindenstruth) aufgebracht. Die nach 500 und 750 Temperaturzyklen entstandene Schädigung des Lotmaterials wurde mit dem Ultraschallmikroskop detektiert.

Die Auswertung der Projektionen der Lotverbindungen ergibt, dass die Lotschicht aus Bi97,4-Ag2,6 überwiegend rissfrei bleibt. Die Anzahl und Größe der Poren hat gegenüber den Proben, die nicht der Temperaturwechselbelastung unterworfen waren, etwas zugenommen (Abb. 3.19a). In wenigen Proben aus Bi97,4-Ag2,6 und allen Proben aus Bi99-Cu1 treten nach Temperaturwechsel Risse an den Ecken der Si-Chips auf. In Abbildung 3.19b sind im Ultraschallmikroskop zwei Risse von der oberen rechten bzw. unteren linken Ecke des Chips ausgehend zu erkennen.



3.19a: Bi97,4-Ag2,6

3.19b: Bi99-Cu1

Abbildung 3.19: Projektionen der Lotschicht im Ultraschallmikroskop nach 750 Temperaturzyklen zwischen  $-55^{\circ}\text{C}$  und  $155^{\circ}\text{C}$ .

Der in den Projektionen in Bi99-Cu1 und Pb95,5-Sn2-Ag2,5 detektierte Flächenan-

teil an geschädigtem Material (Abb. 3.18) beträgt bereits nach 500 Temperaturzyklen etwa 30%. Die Erhöhung der Temperaturzyklen führt nur zu einer geringen weiteren Schädigung. Im Gegensatz dazu wird in Bi<sub>97,4</sub>-Ag<sub>2,6</sub> nur eine geringe Erhöhung des Flächenanteils des geschädigten Materials auf 7% nach 500 Temperaturzyklen gegenüber den unbelasteten Proben gemessen. Auch hier breiten sich die Ermüdungsrisse bei Aufbringen weiterer Temperaturwechsel nur sehr langsam aus.

### **3.4 Modifikation von eutektischem Bi-Ag für Anwendungen in der Elektronik**

Im Rahmen der Legierungsentwicklung für eine Alternative zu den bisher für die Befestigung von Si-Chips in elektronischen Bauelementen verwendeten bleihaltigen Lote wurde eutektisches Bi-Ag als erfolgversprechende Legierung identifiziert. Sie weist als einzige der untersuchten Legierungen in den durchgeführten Experimenten Eigenschaften auf, die allen gestellten Anforderungen gerecht werden. Verglichen mit den bisher eingesetzten Bleiloten sind viele Eigenschaften gleichwertig, die thermische Ermüdungsfestigkeit sogar höher, aber auch einige Eigenschaften noch nicht äquivalent. Nachteilig für die Anwendung ist die ausgeprägte Abhängigkeit der Duktilität der Bi-Legierungen von der Verformungsrate. Bei langsamer Verformung ist der Draht duktil, wird er schnell verformt, bricht er spröde. Bei der automatischen Handhabung des Drahtes kommt es daher immer wieder zum Abreißen des Drahtes. Probleme in der Anwendung können außerdem durch die nicht optimalen Benetzungseigenschaften auf Cu-Substraten und die geringe Wärmeleitfähigkeit der Legierung entstehen, die zur Überhitzung des Si-Chips und damit zu Betriebsstörungen führen können.

Durch Modifizierung der Legierungszusammensetzung wurde versucht, die für die Anwendung als Lotlegierung kritischen Eigenschaften zu optimieren. Die Steigerung des Silbergehalts der Legierung führt zur Bildung einer primär erstarrenden silberreichen Phase. Da die Löslichkeit für Bismut im Silbermischkristall bei Raumtemperatur sehr gering (< 1 Gew.%) und reines Silber sehr duktil ist, wurde erwartet, dass durch einen größeren Volumenanteil der silberreichen Phase die Duktilität der Legierung gesteigert werden kann. Außerdem wurde davon ausgegangen, dass sich aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Silbers auch die Wärmeleitfähigkeit der Legierung erhöht.

Es wurden verschiedene Legierungen mit bis zu 12 Gew.% Silber hergestellt. Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit dem sogenannten „Laser-Flash-Verfahren“ gemessen. Durch die Steigerung des Ag-Gehalts auf 12 Gew.% wird die Wärmeleitfähigkeit um 50% erhöht. In Zugversuchen mit Lotdrähten bei verschiedenen Zuggeschwindigkeiten

wurden die mechanischen Eigenschaften der Lotdrähte quantifiziert. Die Bruchdehnung bei der höchsten getesteten Zuggeschwindigkeit wird durch den erhöhten Ag-Gehalt von unter 5% auf 20% gesteigert. Aufschmelztests mit den neuen Legierungsmodifikationen ergeben weiterhin kleinere Kontaktwinkel auf Cu-Substraten. Durch den gesteigerten Silbergehalt in den Bi-Ag-Legierungen konnten die Eigenschaften, entsprechend den Anforderungen für eine Anwendung als Lotlegierung, optimiert werden.

### 3.5 Bewertung der verwendeten Untersuchungsmethoden

Die Kombination der verschiedenen Überlegungen, Berechnungen und experimentellen Untersuchungen führte schrittweise zur Auswahl geeigneter Legierungen für die Befestigung der Si-Chips in elektronischen Bauelementen. Die experimentelle Überprüfung der Schmelztemperaturen zeigte, dass die in der Literatur angegebenen Schmelzbereiche zum Teil stark von den kalorimetrisch ermittelten Temperaturen abweichen. Die mit Hilfe von Gleichung 3.1 abgeschätzten Legierungszusammensetzungen wurden als Ausgangszusammensetzungen für thermodynamische Rechnungen eingesetzt. Systematisches Variieren der Legierungszusammensetzung in den Rechnungen zeigte Tendenzen in den jeweiligen Auswirkungen auf die Schmelzbereiche. Eine große Anzahl ungeeigneter Legierungen konnte so von vornherein für weitere experimentelle Untersuchungen ausgeschlossen werden. Auch hier ergab der Vergleich der berechneten Schmelzbereiche mit den experimentellen Werten in einigen Legierungssystemen Abweichungen. Eine mögliche Ursache sind experimentelle Fehler. So wird beispielsweise in der Arbeit von Shimizu et al. (1999) der Peak der Festkörperumwandlung irrtümlich als Solidustemperatur angenommen. Eine weitere Ursache für Ungenauigkeiten können die in den Rechnungen benutzten Dateien sein. Es muss beachtet werden, dass die Rechnungen nur Extrapolationen von binären Randsystemen in höherkomponentige Räume sind, d.h. Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Legierungselementen werden nicht berücksichtigt. Außerdem können die dabei verwendeten binären Randsysteme Ungenauigkeiten enthalten. Die experimentelle Überprüfung der berechneten Schmelzbereiche ist daher unerlässlich.

In den Stauchversuchen erwies sich, dass der Vergleich der Fließkurven der neuen Legierungen mit der Fließkurve von Sn65-Ag25-Sb10 eine geeignete Vorgehensweise zur Auswahl von Legierungen zur Drahtherstellung ist. In Legierungen, die eine höhere Stauchfestigkeit besitzen als die Referenzlegierung, bildeten sich durch das Stauchen häufig Risse und die Umformung zu dünnem Lotdraht war unmöglich. Mit den Ergebnissen der Stauchversuche konnten zwar Aussagen über die Herstellbarkeit, aber keine Aussagen über die Duktilität der hergestellten Drähte gemacht werden. Ein Teil der

Drähte zerbrach beim Wickeln spröde in kleine Stücke.

Bei allen Benetzungsuntersuchungen wurden Substratmaterialien bzw. Chips mit identischer Vorbehandlung der Oberflächen (z.B. Beschichtungsverfahren, Reinigung) verwendet. In Aufschmelzversuchen unter Formiergas im Quarzrohrföfen wurde eine größere Anzahl von Proben einer Legierung gleichzeitig aufgeschmolzen. So konnte das Benetzungsverhalten auf den drei verschiedenen Substraten mit nur einem Experiment je Legierung untersucht werden. Die Messung der Kontaktwinkel erlaubte eine erste quantitative Beurteilung der Benetzungseigenschaften. Der Benetzungswinkel stellt sich entsprechend der Young'schen Gleichung über das Gleichgewicht der Grenzflächenspannungen zwischen der flüssigen Legierung, dem festen Substratmaterial und der umgebenden Gasphase ein. Hierbei ist zu beachten, dass die im Schliffbild sichtbaren Kontaktwinkel nicht dem eigentlichen Benetzungswinkel entsprechen, weil sich der Benetzungswinkel wegen der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung während der Erstarrung ändern kann. Projektionseffekte können den gemessenen Winkel zusätzlich verfälschen. Daher muss bei der Herstellung der metallographischen Schläffe darauf geachtet werden, die Proben mittig und senkrecht zum Substrat zu trennen und Projektionseffekte zu minimieren. Trotz dieser Einschränkungen ist der Kontaktwinkel nach der Erstarrung der Legierung zur Bewertung der Benetzungseigenschaften geeignet.

Die Herstellung und die Untersuchung der Lotverbindungen zwischen Chips und Systemträgern im Ultraschallmikroskop wurden unter praxisähnlichen Bedingungen durchgeführt. Mit Lötmaschinen, die üblicher Weise in der Fertigung elektronischer Bauelemente eingesetzt werden, konnte in kurzer Zeit eine große Anzahl von Lotverbindungen hergestellt werden. Auch die anschließende Untersuchung der Lotschicht im Ultraschall-Mikroskop ist überwiegend automatisiert, so dass ebenfalls eine große Anzahl an Proben in kurzer Zeit ausgewertet werden konnte.

### **3.6 Anwendungsrelevanz der verschiedenen Legierungssysteme**

Im Rahmen der Legierungsauswahl wurden Legierungen auf Al-, Ag-, Mg-, Sn-, Zn- und Bi-Basis auf ihre Eignung als bleifreie Lotlegierung für die Befestigung von Si-Chips in elektronischen Bauelementen untersucht.

Die in der Literatur gefundenen Al-Legierungen haben mit Solidustemperaturen von mehr als 420 °C zu hohe Schmelzbereiche. Die experimentelle Überprüfung der Wirkung von Zugaben von Zink und Gallium zur Erniedrigung der Schmelztemperatur

des reinen Aluminiums zeigte, dass die mit Hilfe thermodynamischer Rechnungen abgeschätzten Schmelztemperaturen verlässlich sind. Der hohe Galliumgehalt in der Legierung Al<sub>33</sub>-Zn<sub>45</sub>-Ga<sub>20</sub> führt zur Bildung einer flüssigen Ga-reichen Phase, die bis zur Raumtemperatur stabil ist. Keine der Legierungen auf Al-Basis wurde im Rahmen der Legierungsentwicklung für experimentelle Untersuchungen ausgewählt.

Die in der Literatur gefundenen Legierungen auf Ag-Basis, die als mögliche bleifreie Lotlegierung in Frage kommen, weisen ebenfalls mit Solidustemperaturen von über 420 °C zu hohe Schmelzbereiche auf. Eine Ausnahme ist die lithiumhaltige Legierung Ag<sub>74</sub>-Cu<sub>19</sub>-Li<sub>7</sub>. Wegen der hohen Reaktivität des Lithiums, die bei der Legierungsherstellung und in der Anwendung zu Problemen führen kann, wurde auch diese Ag-Legierung nicht weiter verfolgt. Bei der Auswahl weiterer Legierungen auf Ag-Basis wurde ausgenutzt, dass besonders Zink, Zinn, Gallium und Indium beim Zulegieren zu Silber den Schmelzbereich wirksam absenken. Wegen des hohen Schmelzpunktes des reinen Silbers war es notwendig, große Anteile der verschiedenen Elemente zuzulegieren. Die Berechnung der Schmelzbereiche ergab, dass sich niedrigschmelzende In-Sn-Phasen bilden, wenn neben Zink und Zinn gleichzeitig Gallium und Indium in der Legierung vorliegen. Dadurch wird die Solidustemperatur der Legierungen auf etwa 100 °C erniedrigt. Silberlegierungen, die neben Zink und Zinn entweder Gallium oder Indium enthalten, haben berechnete Solidustemperaturen von etwa 200 °C. Unter Berücksichtigung, dass nicht alle Wechselwirkungen in der bei den Rechnungen benutzten Datei beachtet werden, wurden zwei Legierungen zur experimentellen Überprüfung der Schmelzbereiche ausgewählt. Die Ergebnisse der kalorimetrischen Schmelzbereichsbestimmung bestätigten die vorhergesagten niedrigen Solidustemperaturen von etwa 200 °C. Andererseits liegen die gemessenen Liquidustemperaturen mit über 500 °C deutlich oberhalb der abgeschätzten und berechneten Werte.

Der hohe Anteil an Legierungselementen führt zu einer starken Verfestigung der Legierungen. Eine der Legierungen auf Ag-Basis zerbarst bei hohen Spannungen nahezu ohne plastische Verformung. Die in den Stauchversuchen ermittelte zu hohe Festigkeit und die ungenügende Verformbarkeit führten zum Ausschluss der verbliebenen Legierungen auf Ag-Basis von den weiteren Experimenten.

An Legierungen auf Mg-Basis mit passendem Schmelzbereich wurden in der Literatur nur die eutektische Legierung Mg<sub>53</sub>-Ag<sub>28</sub>-Al<sub>19</sub> ( $T_E$ : 404 °C) gefunden und für die weiteren Untersuchungen verwendet. Aluminium, Gallium und Zink wurden als wirksame Legierungselemente zur Erniedrigung des Schmelzbereiches dem Magnesium zulegiert. Ihr Einfluss auf den Schmelzbereich durch Variation der Legierungszusammensetzung wurde in thermodynamischen Rechnungen untersucht. Aufgrund der Ergebnisse dieser Rechnungen wurde die Legierung Mg<sub>56</sub>-Al<sub>23</sub>-Ga<sub>12</sub>-Zn<sub>9</sub> als weite-

re mögliche Lotlegierung für die experimentellen Untersuchungen ausgewählt. Bei der Herstellung der Stauchproben zeigte sich die Sprödigkeit der Mg-Legierungen. Beim Drehen der Proben aus Mg53-Ag28-Al19 kam es immer wieder zum Abplatzen von Material an den Kanten der zylindrischen Stauchprobe. Da daher eine ausreichend hohe Verformbarkeit der Legierung für die Drahtherstellung nicht zu erwarten war, wurde die Legierung von weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Aus Mg56-Al23-Ga12-Zn9 wurden Stauchproben hergestellt, doch verhielt sich die Legierung in den Stauchversuchen ähnlich wie die getesteten Legierungen auf Ag-Basis. Sie zeigte eine hohe Festigkeit und zerplatzte bei hohen Spannungen nahezu ohne plastische Verformung. Daher wurde keine der Legierungen auf Mg-Basis weiter untersucht.

Die Überprüfung der Schmelzbereiche der Sn-Legierungen in den Systemen Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Sb und der Legierung Sn53-Zn42-Ag2,5-Al2,5 durch Berechnung und kalorimetrische Schmelzbereichsbestimmung ergab Abweichungen von den Schmelzbereichen, die in der Literatur beschrieben werden. Die angegebenen Solidustemperaturen liegen mehr als 100 K über den in dieser Arbeit ermittelten Temperaturen. Durch Modifizierung der Gewichtsanteile der Legierungselemente wurde versucht, die Solidustemperatur in den Legierungssystemen zu erhöhen, doch in keiner Legierungsvariante liegt die Solidustemperatur über 250 °C. Wegen der zu niedrigen Solidustemperaturen kam keine der Sn-Legierungen für die Anwendung als Lotlegierung in Frage, auch wenn die Stauchversuche ergaben, dass die Verformbarkeit der Sn-Legierungen aus dem System Sn-Ag-Cu und die Legierung Sn-Zn-Ag-Al ausreichend hoch für eine Umformung zu Lotdraht durch Strangpressen wäre.

Reines Zink hat einen Schmelzpunkt von 420 °C und liegt damit an der oberen Grenze des von den Anforderungen vorgegebenen Temperaturbereichs. Die Stauchfestigkeit von Zink ist geringer als die Stauchfestigkeit der Referenzlegierung. Die Umformung zu Lotdraht war problemlos. In den Aufschmelztests zeigte sich aber ein Effekt, der reines Zink für die Anwendung als Lotlegierung in der Elektronik ungeeignet macht. Der hohe Dampfdruck des Metalls führt dazu, dass sich Zinkdampf auf das Substratmaterial niederschlägt und auf den Kupfersubstraten Messinglegierungen bildet, die als gelblicher Belag zu erkennen sind.

Eine große Anzahl an Legierungen mit Schmelzbereichen innerhalb der geforderten Grenzen sind auf der Basis von Zn-Al oder Zn-Mg mit gegebenenfalls geringen Anteilen an weiteren Legierungselementen zu finden. Zusätzlich zu den in der Literatur genannten wurden noch weitere Zn-Legierungen ausgewählt. Wegen der geringen Löslichkeit der meisten Elemente im Zink (unter 1 Gew.%) führen bereits geringe Zugaben an Legierungselementen zur Bildung intermetallischer Phasen, welche die Verformbarkeit der Legierungen vermindern. Deutlich zeigt sich ihr Einfluss auf das Verformungsverhalten

bei Zn-Legierungen mit hohen Anteilen an Magnesium (bis zu 50 Gew.%). Die Zn-Mg-Legierungen sind spröde, so dass sich ähnlich wie bei den Legierungen auf Mg-Basis wegen Abplatzen von Material keine Stauchproben drehen lassen. Zn-Mg-Legierungen wurden daher in den weiteren experimentellen Untersuchungen nicht weiter verfolgt.

Während des Stauchens wurde in einigen Zn-Legierungen die Bildung von Rissen beobachtet. Diese Zn-Legierungen sowie Zn-Legierungen mit Stauchfestigkeiten über 60 MPa wurden nicht weiter untersucht, da davon auszugehen war, dass eine Umformung zu verwendbaren Lotdrähten nicht möglich ist. Die Drähte aus Zn86-Al10-Cu4 und Zn98,5-Al1-Cu0,5 waren nach ihrer Herstellung duktil und reißfest. Aus Zn89-Al4-Mg3-Ga3 konnte kein Lotdraht hergestellt werden. Das Material zerbröckelte direkt nach der Umformung spröde in kleine Bruchstücke. Der Draht der Legierung Zn93-Al6-Ga1 war direkt nach dem Strangpressen duktil. Innerhalb der folgenden ein bis zwei Tage kam es jedoch zu einer Versprödung des Drahtes. Der Draht war nicht mehr biegsam und ist daher für Anwendungen als Lotlegierung ungeeignet. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Drahtes muss der Mechanismus, der zur Versprödung der Legierung führt, verstanden werden. Untersuchungen zur Klärung dieses Phänomens werden in Kapitel 4 beschrieben.

In Aufschmelztests zeigte sich, dass sich auch unter Formiergas eine Oxidhaut auf der aufgeschmolzenen Legierung bildet, welche die Benetzung der untersuchten Substratmaterialien verhindert. Eine quantitative Auswertung der Kontaktwinkel der Zn-Legierungen war unmöglich. Für die Anwendung als Lotlegierung ist die Entwicklung eines Flussmittels oder eines stärker reduzierenden Formiergases notwendig, damit die Oxidation der flüssigen Legierungen unterbunden wird.

Reines Bismut schmilzt bei 271 °C und liegt damit an der unteren Grenze des geforderten Schmelzbereiches. Das Material ließ sich bei der gewählten Verformungsgeschwindigkeit homogen stauchen und zeigte in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen eine der niedrigsten Stauchfestigkeiten. Der stranggepresste Draht aus reinem Bismut wies eine geringe Festigkeit und eine ausgeprägte Abhängigkeit der Duktilität von der Verformungsgeschwindigkeit auf. Bei kleinen Verformungsgeschwindigkeiten war der Draht duktil, bei schneller Verformung zerbrach er spröde in kleine Bruchstücke. Die geringe Festigkeit und die Verformungseigenschaften sind für eine automatische Handhabung des Drahtes während des Lötprozesses ungeeignet.

Durch Zulegieren von Legierungselementen zum reinen Bismut sollte die Festigkeit des Materials erhöht werden, ohne dabei die Solidustemperatur auf weniger als 260 °C abzusenken. Die ausgewählten Legierungen sind zum größten Teil eutektische oder nahe eutektische Zusammensetzungen der binären Systeme von Bismut mit Kupfer, Magnesium, Silber, Zinn, Zink oder Antimon. Die Überprüfung der Schmelzbereiche durch

Berechnungen und DSC-Messungen ergab, dass die Schmelzbereiche aller ausgewählten Bi-Legierungen innerhalb der geforderten Grenzwerte liegen. Da die gemessenen Stauchfestigkeiten für alle untersuchten Bi-Legierungen deutlich niedriger als 60 MPa waren, wurde erwartet, dass sich alle Legierungen zu Lotdraht umformen lassen. Entgegen den Erwartungen konnte Bi95-Sb5 nicht stranggepresst werden. Das Material zerplatzte explosionsartig zu Metallpulver. Da auch die Drähte der Legierungen Bi99,7-Mg0,3 und Bi99,5-Sn0,5 nicht ausreichend duktil waren, wurden für die weiteren Untersuchungen nur reines Bismut und die Legierungen Bi99-Cu1, Bi97,4-Ag2,6 und Bi99,5-Zn0,5 ausgewählt.

Auffällig ist die schlechte Benetzung von reinem Bismut und Bi99,5-Zn0,5 auf Kupfersubstraten. Die Benetzungseigenschaften von Bi99,5-Zn0,5 auf mit Nickel beschichteten Substraten sind so schlecht, dass die Proben nach der Erstarrung von den Substraten abfielen. Diese Kombinationen von Legierung und Substratmaterial ist für den praktischen Einsatz ungeeignet. Alle anderen Kombinationen zeigten gute oder akzeptable Benetzungseigenschaften. Auch die quantitative Auswertung der Benetzung an den Lotverbindungen zwischen Si-Chips und Systemträgern aus Kupfer bestätigte die nach den Aufschmelztests gemachten Beobachtungen. Die Verbindungen aus reinem Bismut und Bi99,5-Zn0,5 hatten zu viele Benetzungsfehler, um als Lotlegierung einsetzbar zu sein. Dagegen wiesen die Legierungen Bi97,4-Ag2,6 und Bi99-Cu1 einen geringen Anteil an Benetzungsfehlern auf, zum Teil noch weniger als das untersuchte Referenzlot auf Pb-Basis. Die Proben der beiden Bi-Legierungen wurden zusätzlich zyklischen Temperaturwechseln unterworfen, um Aussagen über die Bildung und Ausbreitung von Ermüdungsrisen im Material zu erhalten. Sowohl Bi99-Cu1 als auch das Referenzlot auf Pb-Basis zeigten bereits nach 500 Temperaturzyklen eine deutliche Schädigung durch Ermüdungsrisse. Da nach weiteren 250 Temperaturzyklen die Schädigung nicht signifikant zunahm, ist davon auszugehen, dass die Rissbildung bereits in frühen Stadien der Belastung auftritt und die Ermüdung vom Risswachstum dominiert wird. Auch in Bi97,4-Ag2,6 nahm die Schädigung nur sehr wenig zu. In den Projektionen aus dem Ultraschallmikroskop waren, wenn überhaupt, nur sehr kleine Risse zu erkennen.

Bi97,4-Ag2,6 weist als einzige der untersuchten Legierungen in allen durchgeführten Experimenten Eigenschaften auf, die den gestellten Anforderungen gerecht werden. Daher ist diese Legierung als bleifreie Lotlegierung für die Befestigung der Si-Chips in elektronischen Bauelementen erfolgversprechend. Ein entsprechendes Patent (Arsalane et al., 2001) wurde bereits angemeldet. Nachteilig für die Anwendung ist die Abhängigkeit der Duktilität der Bi-Legierungen von der Verformungsgeschwindigkeit, wie sie auch deutlich ausgeprägter beim Draht aus reinem Bismut zu beobachten ist.



Probleme in der Anwendung können außerdem durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Legierung entstehen, die zur Überhitzung des Si-Chips und damit zu Betriebsstörungen führen kann. Durch Erhöhung des Silbergehalts in den Bi-Ag-Legierungen wurden die Verformungseigenschaften, das Benetzungsverhalten auf Kupfersubstraten und die Wärmeleitfähigkeit entsprechend den Anforderungen für eine Anwendung als Lotlegierung, optimiert. Der gesteigerte Silbergehalt führt zur Bildung einer primär erstarrenden Silberphase, in deren Erstarrungsmorphologie zwei Besonderheiten auffallen. Die Grenzfläche des Silbermischkristalls weist sowohl eine Facettierung, als auch zelluläre Strukturen auf. Untersuchungen zur Ermittlung der Ursache für die Bildung dieser Erstarrungsmorphologien werden in Kapitel 5 beschrieben.

## 4 Versprödung Ga-haltiger Zn-Legierungen

Im Rahmen der Entwicklung einer bleifreien Lotlegierung für die Elektronik (Kapitel 3) wurde die Legierung Zn93-Al6-Ga1 als mögliche Alternative zu den bleihaltigen Legierungen untersucht. Bis auf die Benetzung, die durch eine Oxidschicht behindert wurde, schien diese Legierung zunächst alle Anforderungen zu erfüllen. Ein duktiler und biegsamer Draht aus Zn93-Al6-Ga1 kann durch Strangpressen hergestellt werden. Innerhalb des nächsten Tages tritt eine Versprödung der Legierung ein, die den Draht für die Anwendung als Lotdraht in der Elektronik ungeeignet macht.

In der Literatur sind zahlreiche Ursachen für die Versprödung von Legierungen bekannt. Häufig verursachen intermetallischen Phasen oder oxidische Partikel im Material eine Abnahme der Duktilität. Außerdem bilden sich Teilchen und Ausscheidungen bevorzugt an Fehlstellen wie z.B. Korngrenzen und können dort eine Versprödung verursachen. Eine weitere Möglichkeit sind Seigerungen von Legierungsatomen an den Korngrenzen des Materials. Die Seigerungen können beispielsweise durch den Abbau von Gitterverzerrungen entstehen. Die in die Korngrenze angereicherten Atome verändern dort die Kohäsionskräfte. Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt wie Gallium oder Quecksilber dringen häufig in die Korngrenzen anderer Metalle ein und führen dort zur Versprödung. Daher muss aufgrund des Galliumgehalts der Legierung auch die Versprödung durch flüssige Metalle („Liquid Metal Embrittlement“, LME) als Ursache für das Abfallen der Duktilität in Betracht gezogen werden.

In den folgenden Abschnitten werden die experimentellen Untersuchungen zur Ermittlung der Ursache beschrieben. Im anschließenden Abschnitt werden die in Frage kommenden Versprödungsmechanismen vorgestellt und ihr Beitrag zu der in dieser Arbeit beobachteten Versprödung des Drahtes beurteilt.

## 4.1 Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse

### 4.1.1 Drahtzugversuche

Um die beobachtete Versprödung quantitativ zu beschreiben, wurde in Zugversuchen direkt an Lotdraht die Bruchdehnung nach unterschiedlichen Zeiten bestimmt. Für die Untersuchungen wurde die Legierung erschmolzen, zu Bolzen gegossen und durch Strangpressen zu Lotdraht ( $D=0,76$  mm) umgeformt. Die Drahtstücke ( $L=10$  cm) wurden in einer Universalprüfmaschine 1474 (Zwick-Roell, Ulm) eingespannt und bei Raumtemperatur mit einer Traversengeschwindigkeit von 10 mm/s bis zum Bruch gezogen. Die Zugversuche wurden 1, 4, 10, 26, 50 und 80 Stunden nach dem Strangpressen an jeweils drei Drahtstücken durchgeführt.

Der Abfall der Bruchdehnung  $\varepsilon$  über der Zeit (Abb. 4.1) beschreibt die Versprödung des Drahtes aus Zn93-Al6-Ga1 innerhalb eines Tages. Während der ersten Stunden nach dem Strangpressen ändert sich die Bruchdehnung nur wenig. Die gemessenen Bruchdehnungen nach 1, 4 und 10 Stunden liegen bei etwa 250%. Im folgenden Experiment nach 26 Stunden ist die Bruchdehnung auf etwa 60% abgefallen. Nach weiteren 24 bzw. 54 Stunden Auslagerung fällt  $\varepsilon$  nur noch langsam auf unter 50%. Die Bruchdehnung des Drahtes nimmt somit innerhalb von 14 Stunden auf etwa ein Fünftel des Wertes unmittelbar nach dem Strangpressen ab.

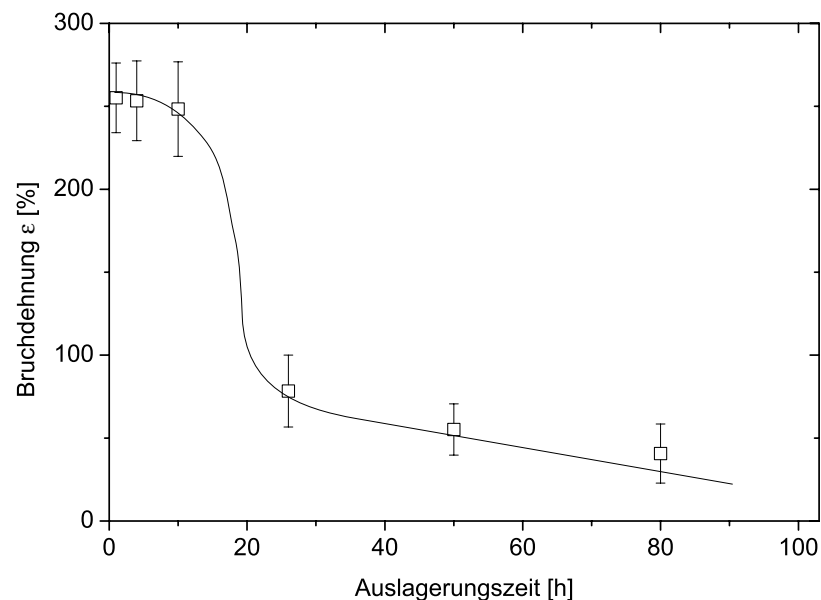


Abbildung 4.1: Bruchdehnung des Drahtes der Legierung Zn93-Al6-Ga1 nach verschiedenen Auslagerungszeiten nach dem Strangpressen.

#### 4.1.2 Gefüge- und Bruchflächenuntersuchung

Das Gefüge der Legierung wurde an gegossenen Bolzen und an Stücken des Lotdrahtes untersucht. Es wurden metallographische Schliffe direkt nach der Herstellung durch Erschmelzen bzw. Strangpressen und auch aus bereits versprödetem Material angefertigt. Dafür wurden Guss- und Drahtstücke in Epoxidharz eingebettet. Die Proben der Drahtstücke wurden mit grobem SiC-Papier (Körnung 80) bis nahe an die breiteste Querschnittsfläche des Drahtes vorgeschliffen. Die weitere Präparation der Proben erfolgte durch Schleifen mit SiC-Papier (Körnung 220 bis 2400) und Polieren mit Diamantpaste ( $3\text{ }\mu\text{m}$ - $0,25\text{ }\mu\text{m}$ ). Eine Feinpolitur wurde abschließend mit einer OPS-Suspension (etwa 30 s) durchgeführt. Für die Charakterisierung im Lichtmikroskop wurden die Schliffe für wenige Sekunden in eine Ätzlösung aus 2%iger alkoholischer Salpetersäure getaucht. Die Untersuchung der Gefüge aller Proben wurde mit dem Lichtmikroskop Typ Axiophot und einem Rasterelektronenmikroskop Typ DSM962 mit integrierter energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) (beide Firma Zeiss, Oberkochen) durchgeführt.

Das Gussgefüge der Legierung Zn93-Al6-Ga1 besteht aus primär erstarrten Dendriten, die im Schliffbild (Abb. 4.2) dunkelgrau erscheinen. Sie sind von der eutektischen Matrix (hellgrau) umgeben. Die EDX-Analyse im Rasterelektronenmikroskop ergibt, dass die Dendriten aus der fcc-Phase bestehen. Das Gussgefüge einer Probe zwei Wochen nach dem Gießen unterscheidet sich nicht von dem Gefüge, das direkt nach der Herstellung untersucht wurde.

Nach dem Umformen durch Strangpressen zu Draht besteht das Gefüge nur noch aus sehr kleinen Körnern des Zn-Mischkristalls und fcc-Phase, deren wesentlicher Teil die Zn-Phase in einer dünnen Schicht umgibt (Abb. 4.3). Die durch die Umformung zu Draht entstandene Vorzugsrichtung im Gefüge ist in horizontalen Linien sichtbar. Unterschiede der umgeformten Gefüge direkt nach dem Strangpressen und nach der Auslagerung sind im Lichtmikroskop nicht erkennbar.

Die Bruchflächen der Drähte aus Zn93-Al6-Ga1 wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Es wurden Sekundärelektronenbilder direkt nach dem Strangpressen und von nach der Auslagerung erzeugten Bruchflächen angefertigt. Die Bruchfläche des Drahtes direkt nach dem Strangpressen ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Es ist eine dimpelartige Morphologie der Bruchfläche zu erkennen, wie sie für duktilen Material charakteristisch ist. Dagegen weist die Bruchfläche des versprödeten Drahtes (Abb. 4.5) eine kantige Morphologie auf, die typisch für intergranularen Bruch ist. Die auf der Bruchfläche sichtbaren Körner haben im Mittel einen Durchmesser von  $2,4\text{ }\mu\text{m}$ .

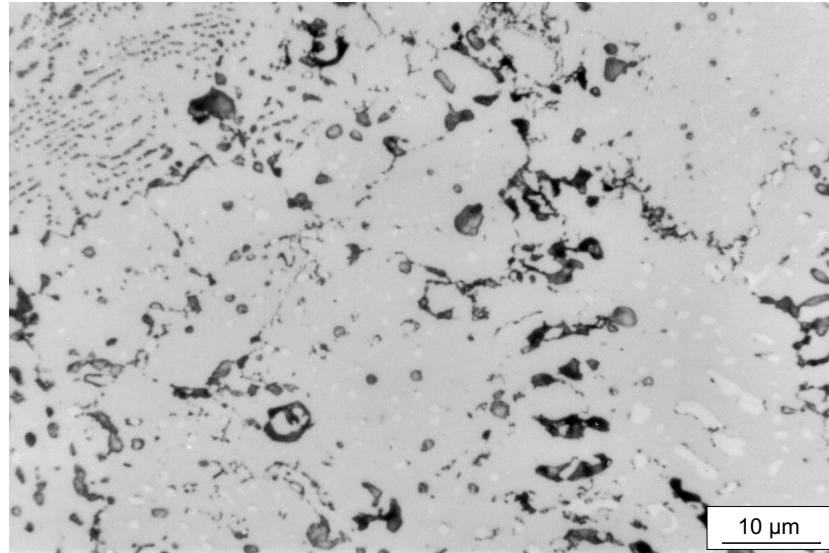


Abbildung 4.2: Gussgefüge der Legierung Zn93-Al6-Ga1 im Lichtmikroskop.

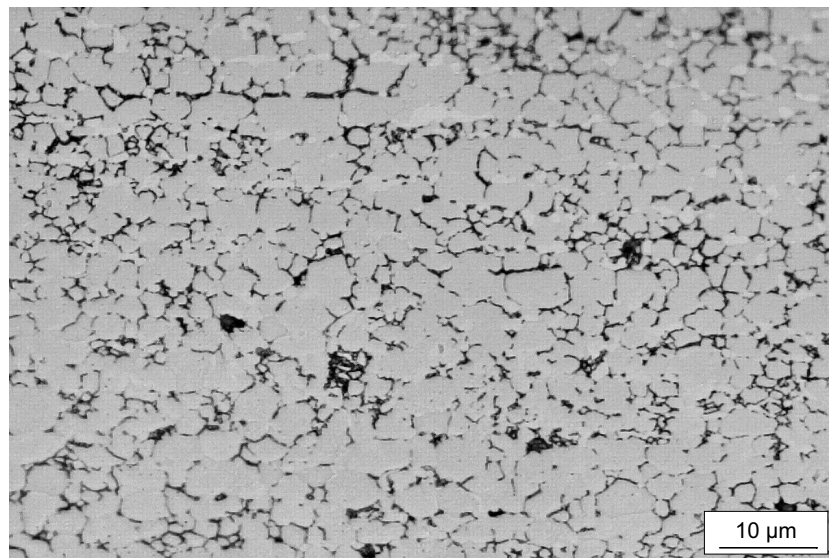


Abbildung 4.3: Gefüge des Drahtes aus Zn93-Al6-Ga1 im Lichtmikroskop.

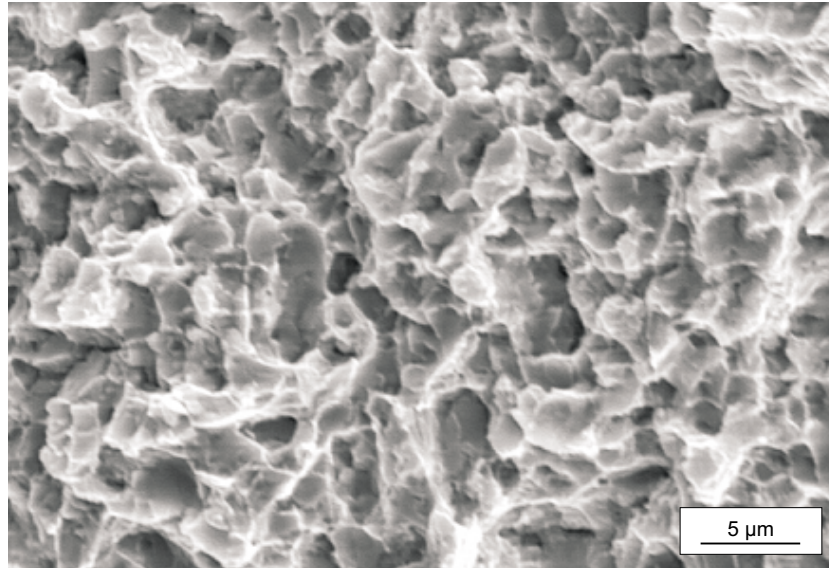


Abbildung 4.4: Sekundärelektronenbild der Bruchfläche des Drahtes aus Zn93-Al6-Ga1 direkt nach dem Strangpressen.

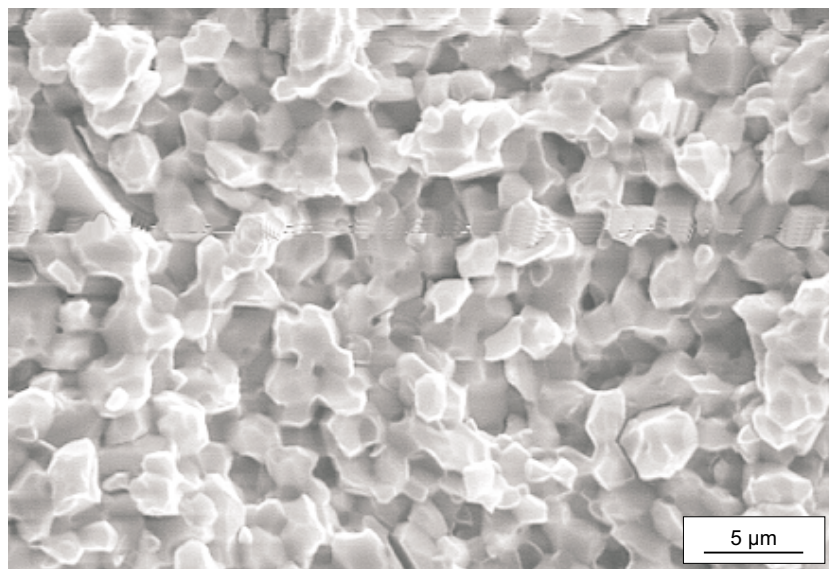


Abbildung 4.5: Sekundärelektronenbild der Bruchfläche des Drahtes aus Zn93-Al6-Ga1 nach der Versprödung.

Um im Licht- und Rasterelektronenmikroskop nicht erkennbare Gefügebestandteile als Ursache für die Versprödung auszuschließen, wurden Proben des versprödeten Drahtes auch in einem Transmissionselektronenmikroskop CM200 UT (Philips, Eindhoven) untersucht. Für die Untersuchungen wurden die Drahtstücke beidseitig mit SiC-Papier (Körnung 800) auf eine Dicke von etwa 100  $\mu\text{m}$  geschliffen. Die entstandenen Plättchen wurden mit einer Lösung aus Methanol und  $\text{HNO}_3$  (70:30) elektrolytisch gedünnt, bis in der Mitte der Proben ein kleines Loch entstanden war. Die auslaufenden Kanten zu diesem Loch hin hatten eine ausreichend geringe Dicke für die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop. Die Untersuchungen ergeben keine Hinweise auf Ausscheidungen einer intermetallischen Phase, Oxideinschlüsse oder Netzwerke von Versetzungen oder Stapelfehlern, die als mögliche Ursache für die Versprödung in Frage kommen.

#### 4.1.3 Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen

Untersuchung im Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskop geben nur Informationen über sehr kleine Bereiche einer Probe. Um Informationen über die gesamte Probe zu erhalten, wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen im 4-Kreis-Diffraktometer Typ Stadi-4 (Stoe, Darmstadt) durchgeführt.

Drahtstücke von etwa 1 cm Länge wurden zentriert in das Diffraktometer eingebaut. Die Untersuchung erfolgte mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung (1,5405 Å). In den gemessenen Diffraktogrammen (Abb. 4.6 und 4.7) ist die Intensität der Röntgenstrahlung über dem Beugungswinkel  $2\theta$  aufgetragen. Laut den Standards der JCPDS-Datenbank sind für die zinkreiche Phase die stärksten Röntgenreflexe bei  $42,4^\circ$ ,  $52,5^\circ$  und  $99,4^\circ$  zu erwarten. Für die aluminiumreiche Phase liegen die Reflexe mit der höchsten Intensität bei  $45,0^\circ$ ,  $52,5^\circ$  und  $94,2^\circ$ . Wenn auch eine galliumreiche Phase vorhanden wäre, lägen ihre Reflexe bei  $30,2^\circ$ ,  $45,4^\circ$  und  $46,4^\circ$ . Binäre oder ternäre Phasen in diesem Legierungssystem sind in der Datenbank nicht bekannt.

Im Diffraktogramm des Drahtes direkt nach dem Strangpressen (Abb. 4.6) gibt es Röntgenreflexe mit hoher Intensität bei den Beugungswinkeln, die der zinkreichen und der aluminiumreichen Phase zugeordnet werden können. Dagegen gibt es keine Reflexe bei den Beugungswinkeln einer galliumreichen Phase. Das Diffraktogramm des versprödeten Drahtes (Abb. 4.7) zeigt ebenfalls alle Röntgenreflexe der zink- und aluminiumreichen Phase zwischen  $30^\circ$  und  $130^\circ$ , aber keine Reflexe einer galliumreichen oder intermetallischen Phase. Das geringere Rauschen des Untergrunds in diesem Diffraktogramm ist auf die deutlich längere Messzeit zurückzuführen.

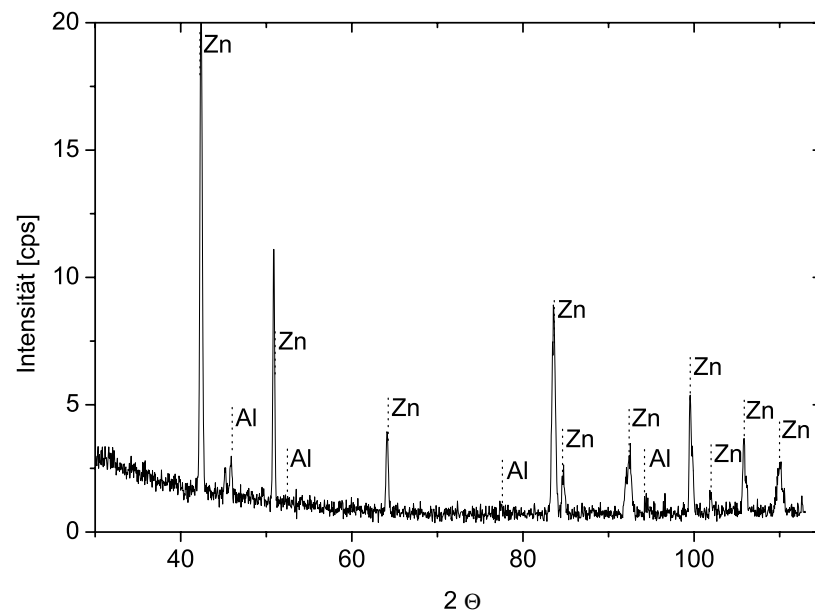


Abbildung 4.6: Röntgenbeugungsdiagramm des Drahtes aus Zn93-Al6-Ga1 direkt nach dem Strangpressen.

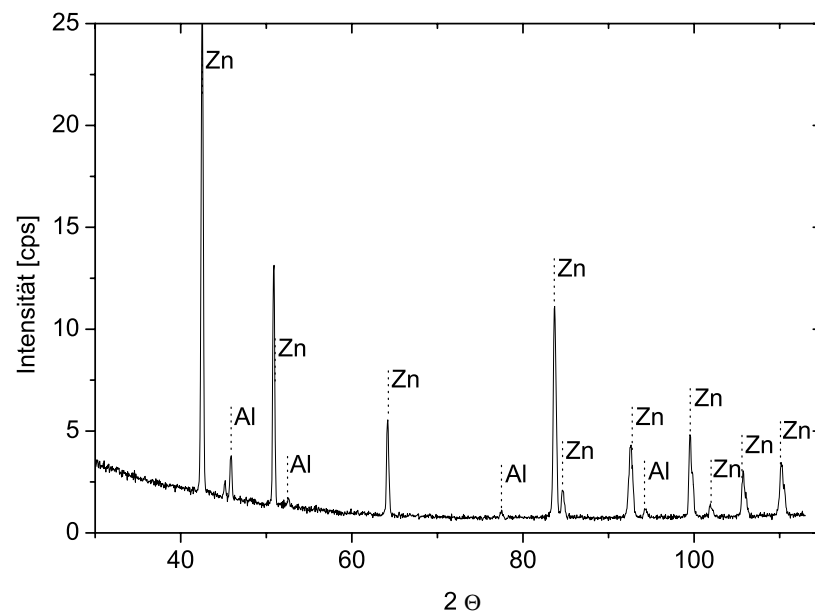


Abbildung 4.7: Röntgenbeugungsdiagramm des Drahtes aus Zn93-Al6-Ga1 nach der Versprödung.



Für die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen des versprödeten Drahtes wurden Drahtstücke von etwa 1 cm Länge verwendet. Die Bruchflächen wurden in der bereits evakuierten Probenkammer erzeugt, um Verunreinigungen durch Oxide zu minimieren. Mit einem Werkzeug wurde gegen das eingespannte Drahtstück geschlagen, das dadurch spröde abbrach. Das verwendete Photoelektronenspektrometer 5700 (Physical Electronics, Ismaning) arbeitet mit Al-K $_{\alpha}$ -Strahlung, die auf die Bruchfläche des Drahtes fokussiert wurde. Die eingestrahlte Röntgenstrahlung führt zur Bildung von Photoelektronen, deren detektierte Anzahl als Funktion der Bindungsenergie (Photoelektronenspektrum) dargestellt werden kann (Abb. 4.8). Die Bindungsenergien der Elektronen der Elemente Zink, Aluminium und Gallium im metallischen Zustand sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Liegen die Atome nicht in einer metallischen Verbindung vor, sind die Bindungsenergien verändert. Diese Änderung ist im Photoelektronenspektrum durch eine charakteristische Verschiebung der Linien zu erkennen.

Tabelle 4.1: Bindungsenergien der Elektronen in metallischem Zink, Aluminium und Gallium (Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

Element	Linienposition [eV]						
	2s	2p $_{1/2}$	2p $_{3/2}$	3s	3p $_{1/2}$	3p $_{3/2}$	3d
Zink	1195	1045	1022	140	91	89	10
Aluminium	118	73					
Gallium	1301	1144	1117	160	107	104	19

Im Photoelektronenspektrum der versprödeten Legierung Zn93-Al6-Ga1 (Abb. 4.8) sind die charakteristischen Linien für metallisches Zink, Aluminium und Gallium (vgl. Tab. 4.1) im Bereich hoher bzw. niedriger Energien entsprechend markiert. Zusätzlich gibt es im Spektrum Linien zwischen 200 eV und 600 eV. Diese Linien entstehen durch Augerelektronen, die bei der Anregung durch die Röntgenstrahlung entstanden sind. Die genauere Untersuchung der einzelnen Linien bei höheren Energieauflösungen ergibt, dass im untersuchten Bruchflächenbereich keine intermetallischen Verbindungen vorliegen.

Aus der Intensität der Linien wird die Zusammensetzung der Legierung im untersuchten Bereich der Bruchfläche berechnet. Die Verwendung der Peakflächen der Zn 3d-, Al 2p- und Ga 3d-Elektronen liefert Informationen aus einem Probenvolumen von 2 bis 3 nm unter der Oberfläche. Die Auswertung ergibt eine Zusammensetzung von 75,2 Gew.% Zink, 6,2 Gew.% Aluminium und 18,6 Gew.% Gallium.

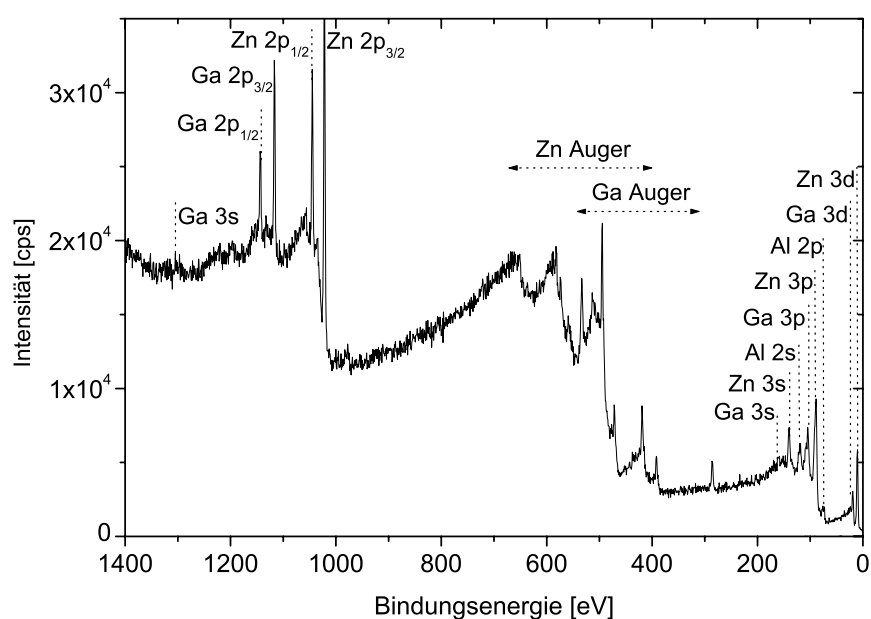


Abbildung 4.8: Photoelektronenspektrum der versprödeten Legierung Zn93-Al6-Ga1.

	Zn 3d	Al 2p	Ga 3d	Summe
gew. Flächenanteil	757	152	175	1084
Atomprozent	69,9	14,0	16,1	100
Gewichtsprozent	75,2	6,2	18,5	100

Werden dagegen die Peakflächen der Zn 2p-, Al 2p- und Ga 2p-Peaks ausgewertet, ergibt sich die Zusammensetzung der oberflächennahen Schicht in einer geringeren Tiefe (0,5 bis 1 nm) zu 62,5 Gew.% Zink, 5,5 Gew.% Aluminium und 32,0 Gew.% Gallium.

	Zn 2p	Al 2p	Ga 2p	Summe
gew. Flächenanteil	709	152	341	1202
Atomprozent	59,0	14,0	28,4	100
Gewichtsprozent	62,5	5,5	32,0	100

Damit wurde im versprödeten Draht eine hohe Anreicherung von Gallium von bis zu 32 Gew.% in der Bruchfläche nachgewiesen.

## 4.2 Diskussion der möglichen Ursachen für die Versprödung

### 4.2.1 Ausscheidungsbildung in der Korngrenze

Eine häufige Ursache für die Versprödung einer Legierung ist die Bildung spröder intermetallischer Phasen im Material. Barnes et al. (1958) zeigten, dass sich gelöste Atome bevorzugt an Fehlstellen wie Korngrenzen, Versetzungen oder Leerstellen ausscheiden. In der Korngrenze können diese Ausscheidungen in Form eines zusammenhängenden Films oder als Einzelteilchen vorliegen. Sind die Ausscheidungen in der Korngrenze so groß und fest, dass sie nicht schneidbar sind, werden Versetzungen an ihnen aufgestaut und die Spannungskonzentration kann zu Rissbildung der Korngrenze führen (z.B. Cahn und Haasen, 1996). In Stählen beispielsweise werden zur Erhöhung der Festigkeit intermetallische Verbindungen wie  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  oder  $\text{FeCr}$  durch entsprechende Legierungselemente und Wärmebehandlungen sowie Karbide und Nitride ausgeschieden. Die dadurch erreichte Erhöhung der Festigkeit ist aber gleichzeitig von einer Abnahme der Duktilität begleitet (z.B. Leslie und Hornbogen, 1996).

Die binären Randsysteme des vorliegenden Legierungssystems Zn-Al, Zn-Ga und Al-Ga enthalten keine intermetallischen Phasen. Auch im ternären System Zn-Al-Ga sind in der Literatur keine intermetallischen Phasen bekannt. Daher wird die Bildung von intermetallischen Phasen als Ursache der Versprödung in diesem Legierungssystem nicht erwartet. In den Untersuchungen im Licht-, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskop sowie in den Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde sowohl diese Erwartung bestätigt als auch das Vorhandensein von oxidischen Einschlüssen als Ursache der Versprödung ausgeschlossen.

### 4.2.2 Korngrenzenseigerung

Korngrenzenseigerungen beruhen auf dem Abbau der von gelösten Atomen verursachten Gitterverzerrungen durch Diffusion zu Orten im Material, die mehr Raum zur Verfügung stellen. Orte mit mehr verfügbarem Volumen sind beispielsweise Grenzflächen (Oberflächen, Phasengrenzen, Korngrenzen) und Defekte (Versetzungen, Stapelfehler). An jedem dieser Orte stellt sich für eine bestimmte Temperatur eine Gleichgewichtskonzentration an Lösungsatomen ein (Segregationsgleichgewicht). Mit zunehmender Zeit, abhängig von den relevanten Materialtransportprozessen, nimmt die Seigerung zu, bis die Gleichgewichtskonzentration erreicht ist (Hondros et al., 1996).

Die erste quantitative Beschreibung der Seigerung von gelösten Atomen zur Korn-

grenze entwickelte McLean (1957). In die dort angegebene Beziehung zur Beschreibung der aktuellen Konzentration an geseigerten Atomen an der Korngrenze  $X_b$  (s. Gl. 4.1) gehen die maximale Konzentration der Seigerungsatome in der Korngrenze  $X_b^0$ , die Konzentration an gelösten Atomen im Festkörper  $X_c$  und die freie Energie der Seigerung  $\Delta G$  ein, die McLean (1957) aus der elastischen Verzerrungsenergie der gelösten Atome abschätzt:

$$\frac{X_b}{X_b^0 - X_b} = \frac{X_c}{1 - X_c} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (4.1)$$

Die Seigerung nimmt demnach mit steigender Festkörper-Konzentration der gelösten Elemente und mit steigender Temperatur zu. Dieses Modell berücksichtigt keine Wechselwirkungen der Seigerungsatome untereinander.

In einem erweiterten Lösungsansatz entwickeln Seah und Hondros (1973) analog zur Gasadsorptionstheorie von Brunauer et al. (1940) die Gleichung 4.2 zur Beschreibung der Seigerung in Festkörpern.

$$\frac{X_b}{X_b^0 - X_b} = \frac{X_c}{X_c^0} \exp\left(\frac{\Delta G'}{RT}\right) \quad (4.2)$$

In diese Gleichung gehen die maximale Löslichkeit  $X_c^0$  und die Differenz der freien Energie der Bildung von Ausscheidungen zu der freien Energie der Korngrenzenseigerung  $\Delta G'$  ein. Watanabe et al. (1980) nahmen eine Weiterentwicklung der Gleichung vor, in der sie den Einfluss der Korngrenzenorientierung mit berücksichtigen.

In ternären Legierungssystemen wird das für Atome eines Elementes zur Verfügung stehende Volumen in der Korngrenze durch das jeweils andere gelöste Element reduziert. In einigen Legierungssystemen (z.B. im System Fe-P-S) wird auch das Ersetzen bereits zur Korngrenze geseigelter Atome durch das andere Element beobachtet (z.B. Tauber und Grabke, 1978; Erhart und Grabke, 1981).

Guttmann (1975) berücksichtigt Wechselwirkungen zwischen zwei gelösten Elementen in einer Erweiterung der Gleichung 4.1 durch einen Wechselwirkungskoeffizienten, der sich aus den Bindungsenergien der nächsten Nachbaratome ableitet. Je stärker ein Legierungselement die Löslichkeit des anderen reduziert, desto stärker ist dessen Seigerung. Die Erhöhung der freien Energie für die Korngrenzenseigerung eines Legierungselements durch die Zugabe eines weiteren wird durch experimentelle Untersuchungen von Gas et al. (1982) bestätigt.

Modelle zur Beschreibung der Kinetik der Seigerung beruhen meistens auf dem Ansatz von McLean (1957). Die Diffusion der Atome zur Korngrenze beschreibt McLean mit einer Lösung des Fickschen Gesetzes und dem Anreicherungsfaktor  $\beta$ , dem Ver-

hältnis von gelösten Atomen in der Korngrenze zu denen in der benachbarten Atomlage des Korns (Gl. 4.3).

$$\frac{X_b(t) - X_b(0)}{X_b(\infty) - X_b(0)} = 1 - \exp \frac{4Dt}{\beta^2 f^2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{4Dt}{\beta^2 f^2} \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

Weiter gehen in die Gleichung die Konzentration der Seigerungsatome an der Korngrenze, der Diffusionskoeffizient der in der Matrix gelösten Atome  $D$  und ein Geometriefaktor  $f$  ein, der mit  $f = a^3 b^{-2}$  die Atomradien von Matrix ( $a$ ) und gelöstem Atom ( $b$ ) berücksichtigt (Hondros et al., 1996). Für die komplexere Beschreibung der Kinetik in ternären Legierungssystemen verwendet Tyson (1978) den Lösungsansatz von McLean (1957) kombiniert mit den Theorien von Guttman (1975). Der Einfluss der beschränkten Verfügbarkeit von geeigneten Plätzen in der Korngrenze durch mehrere gelöste Elemente und die abstoßenden Wechselwirkungen untereinander werden von Miller (1987) untersucht.

Korngrenzenseigerungen beeinflussen die Kohäsionskräfte in der Korngrenze und damit die mechanischen Eigenschaften einer Legierung. Die Schwächung der intergranularen Haftung führt zur Versprödung. Aufgrund seiner technischen Bedeutung wird besonders der Effekt von Legierungselementen in Eisen und Stahl intensiv untersucht. So führen beispielsweise schon geringe Mengen an P, Sn, Sb, S oder As zur Versprödung der Legierung durch Korngrenzenseigerung (z.B. Ohtani et al., 1976; Cianelli et al., 1977; Briant und Messmer, 1988; McMahon, 1991). Durch Zugabe weiterer Legierungselemente, welche die zur Versprödung führenden Elemente binden (z.B.  $\text{Mn} + \text{S} \rightarrow \text{MnS}$  (Lea und Hondros, 1981)), kann die Versprödung vermindert werden.

Hirth und Rice (1980) untersuchen mit thermodynamischen Rechnungen den Einfluss von Seigerungsatomen auf die Korngrenzenenergie  $\gamma$ . Nach ihren Ergebnissen lässt sich die Erniedrigung der idealen Bruchenergie  $\gamma^0$  in Abhängigkeit vom Seigerungsgrad  $\Gamma$  mit Gleichung 4.4 beschreiben.

$$\gamma = \gamma^0 + \Gamma_b(\Delta G_s - \Delta G_b) + RT \int_0^{\Gamma_b} \ln \frac{\Gamma_b^{max} - \Gamma}{2\Gamma_s^{max} - \Gamma} d\Gamma \quad (4.4)$$

In die Gleichung gehen neben dem Seigerungsgrad an der Korngrenze  $\Gamma_b$ , den maximalen Seigerungsgraden an Korngrenze und freier Oberfläche  $\Gamma_{b,s}^{max}$  auch die freien Energien  $\Delta G$  der Seigerungsatome ein. Im Bereich der Löslichkeit ist der dritte Term gegenüber den anderen sehr klein und kann vernachlässigt werden. Die Bruchenergie fällt daher nahezu linear mit zunehmendem Seigerungsgrad. Nach dieser Gleichung erniedrigen Legierungselemente, die stärker zur freien Oberfläche als zur Korngrenze

diffundieren, die ideale Bruchenergie. Mishin et al. (2002) erweitern das Modell von Hirth und Rice, indem sie eine Funktion einführen, welche die Kinetik der Diffusionsprozesse der Lösungsatome berücksichtigt. Außerdem geht in ihrem „dynamischen“ Modell der Einfluss verschiedener Dehnungsraten auf die Bruchenergie und Konzentration der Lösungsatome in der Grenzfläche ein.

Zum gleichen Ergebnis kommt Seah (1980) mit einem anderen Ansatz zur Beschreibung des Einflusses der Seigerungsatome auf die Bruchenergie. Er berechnet unter der Annahme einer regulären Lösung die Bindungsenergien der Korngrenze vor und nach dem Bruch. Die von Seah entwickelte Gleichung 4.5 beschreibt die Bruchenergie mit Hilfe der Koordinationszahl  $Z_g$ , welche die Anzahl der benachbarten Atome im nächsten Korn beschreibt, dem Seigerungsgrad der gelösten Atome bei einer Monolage  $\Gamma_b^0$ , dem Atomdurchmesser  $a_A$  und der Sublimationsenthalpie  $H_A^{sub*}$ .

$$\gamma = \gamma^0 + \Gamma_b \left( \frac{Z_g}{Z\Gamma_b^0} \right) \left( H_A^{sub*} - H_B^{sub*} - \frac{Z\Omega}{a_A^2} \right) \quad (4.5)$$

Der Term mit dem regulären Lösungsparameter  $\Omega$  kann in erster Näherung vernachlässigt werden. Aus der Gleichung geht hervor, dass gelöste Elemente (Index A), die eine niedrigere Sublimationsenthalpie  $H_A^{sub*}$  besitzen, zur Versprödung der anderen Atomsorte (Index B) führen und umgekehrt. Dieser Ansatz wird von Seah in weiteren experimentellen Arbeiten (z.B. Briggs und Seah, 1990) für verschiedene Legierungselemente in Eisen und auch in Untersuchungen anderer Legierungssysteme (White et al. (1984), Liu et al. (1985)) überprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 zusammengefasst.

Ein weiterer Ansatz zur Beschreibung der Versprödung durch Seigerungsatome in der Korngrenze beruht auf der Betrachtung der Atombindungen an der Grenzfläche. Nach Briant und Messmer (1982) verursachen Seigerungsatome in der Korngrenze eine Neuverteilung der Elektronenladungsdichte, die benachbarte Metall-Metall-Bindungen beeinflusst. Legierungselemente mit einer hohen Elektronegativität (z.B. S, P) ziehen Ladungen von den benachbarten Metallatomen ab. Bindungen parallel zur Korngrenze sind nach der Neuverteilung stärker als Bindungen über die Korngrenze, was zur Korngrenzenversprödung führt. Die Untersuchungen von Legierungselementen mit einer geringen Elektronegativität (z.B. B, C) von Wu et al. (1992) ergeben, dass sich in diesem Fall starke Bindungen senkrecht und schwache Bindungen parallel zur Korngrenze bilden und dadurch die Korngrenzenkohäsion erhöht wird.

Korngrenzenseigerungen kommen als mögliche Ursache für die Ga-Anreicherung und Versprödung der Legierung Zn93-Al6-Ga1 in Frage, da durch Tolmachev und Lund-

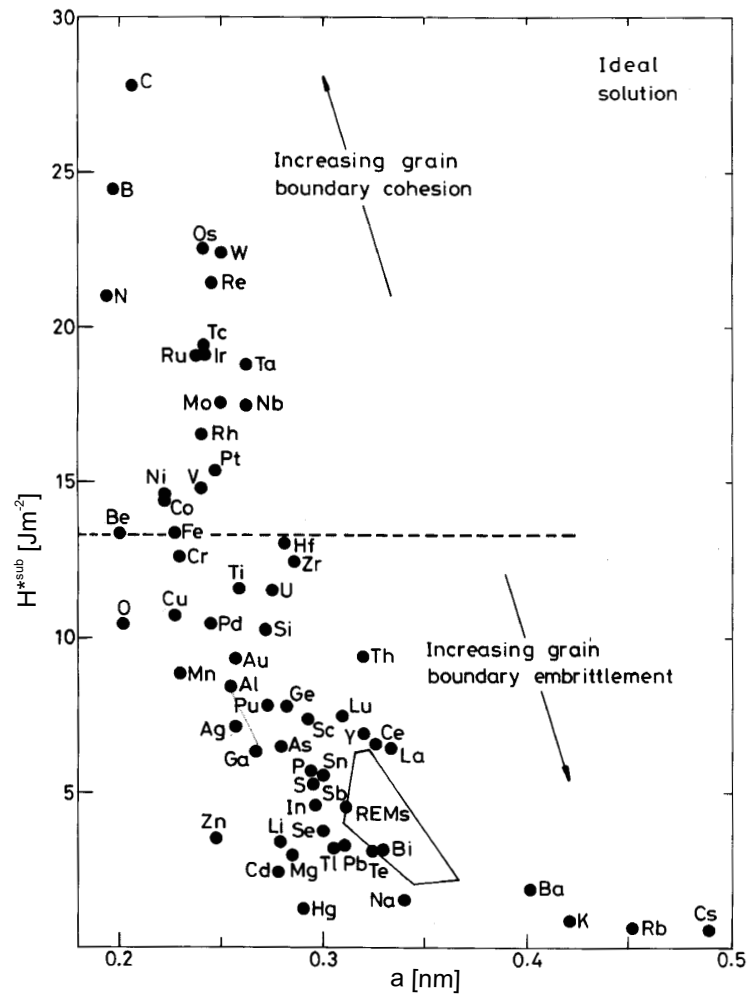


Abbildung 4.9: Sublimationsenthalpien für verschiedene Elemente nach Seah (1980).

qvist (1996) in Zink die Seigerung von Galliumatomen zur freien Oberfläche des Metalls beobachtet wurde. Die Autoren stellen eine Methode zur Abtrennung von radioaktiven Galliumisotopen aus Zinkfolien vor. Die Folien wurden auf 400 °C erhitzt und das an die Oberfläche diffundierte Gallium mit Säure abgewaschen. Da die freie Energie der Korngrenzen üblicherweise etwa die Hälfte bis zu einem Drittel der Energie freier Oberflächen beträgt, sollte eine Korngrenzenseigerung von Gallium in Zink auftreten, aber weniger stark ausgeprägt sein als die Seigerung zur freien Oberfläche. In der Literatur ist weiter bekannt, dass Galliumatome bevorzugt an die Korngrenzen des Aluminiums diffundieren (z.B. Goggin und Moberly, 1966; Westwood et al., 1967). Da in Zn93-Al6-Ga1 der Anteil des Al-Mischkristalls in der Legierung bei Raumtemperatur niedrig ist, wird nur ein geringer Beitrag durch Gleichgewichtseigerung des im Aluminium gelösten

Galliums erwartet.

Weiterhin muss beachtet werden, dass in der ternären Legierung ein weiteres Legierungselement in der Matrixphase gelöst ist. Beide Atomsorten müssen sich das in der Korngrenze zur Verfügung stehende Volumen teilen. Die zinkreiche Phase der Legierung Zn<sub>93</sub>-Al<sub>6</sub>-Ga<sub>1</sub> hat nur eine sehr geringe Löslichkeit für Aluminium und Gallium (max. 1 Gew.%). Durch diese kleine Menge an Lösungsatomen spielt die Konkurrenz um das zur Verfügung stehende Volumen in der Korngrenze nur eine geringe Rolle und der Einfluss von Wechselwirkungen der gelösten Elemente untereinander auf das Seigerungsverhalten wird ebenfalls als gering eingeschätzt.

Ein Beitrag zur Anreicherung des Galliums durch Korngrenzenseigerung der Galliumatome im Zn-Mischkristall ist sehr wahrscheinlich, er wird aber nicht als hauptsächliche Ursache eingeschätzt. Außerdem führen nach den Ergebnissen von Seah (1980) in die Korngrenze geseigerte Galliumatome zwar in Aluminium zur Versprödung, in Zink jedoch zur Erhöhung der Kohäsionskräfte. Korngrenzenseigerungen werden daher als wesentliche Ursache für die Versprödung ausgeschlossen.

#### 4.2.3 Erstarrungsseigerungen

Als mögliche Ursache für die Anreicherung des Galliums in der Korngrenze kommen auch Erstarrungsseigerungen in Frage. Die Konzentration der gelösten Atome nimmt in der Regel vom Inneren des Korns nach außen zu. Ursache dafür ist rasches Abkühlen bzw. unzureichende Diffusion im erstarrenden Festkörper. Im Fall von Mikro-seigerungen können diese durch Lösungsglühen beseitigt werden (z.B. Cahn und Haasen, 1996).

Thermodynamische Rechnungen zum Verlauf der Soliduslinien zeigen, dass im binären System Zn-Ga die Soliduslinie des Zn-Mischkristalls einen rückläufigen Verlauf zeigt, d.h. die Löslichkeit für Gallium nimmt während der Erstarrung bereits bei Temperaturen oberhalb der eutektischen Temperatur ab (Abb. 4.10). In binären Zn-Ga-Legierungen können sich daher Erstarrungsseigerungen im Bereich zwischen der Liquidustemperatur und der Temperatur der maximalen Löslichkeit 240 °C bilden. Die Seigerung wird aber im Laufe der weiteren Erstarrung durch die abnehmende Ga-Löslichkeit des bereits erstarrten Zn-Mischkristalls wieder reduziert. Im ternären Legierungssystem verläuft die Soliduslinie regulär, so dass Erstarrungsseigerungen bis zur Solidustemperatur von 348 °C auftreten können und nicht durch einen rückläufigen Verlauf der Soliduslinie reduziert werden. Da im ternären Legierungssystem die maximale Ga-Löslichkeit im Zn-Mischkristall aber weniger als 1 Gew.% beträgt, wäre eine Seigerung nur gering ausgeprägt.



Versprödung einer Legierung aufgrund von Erstarrungsseigerungen ist in der Literatur nicht bekannt. Eine Anreicherung der Galliumatome in der Korngrenze aufgrund von Erstarrungsseigerungen würde außerdem eine Versprödung der Legierung direkt nach der Erstarrung verursachen und nicht erst nach der Umformung zu Draht und einer Lagerung von 24 Stunden. Erstarrungsseigerungen können daher auch als Ursache ausgeschlossen werden.

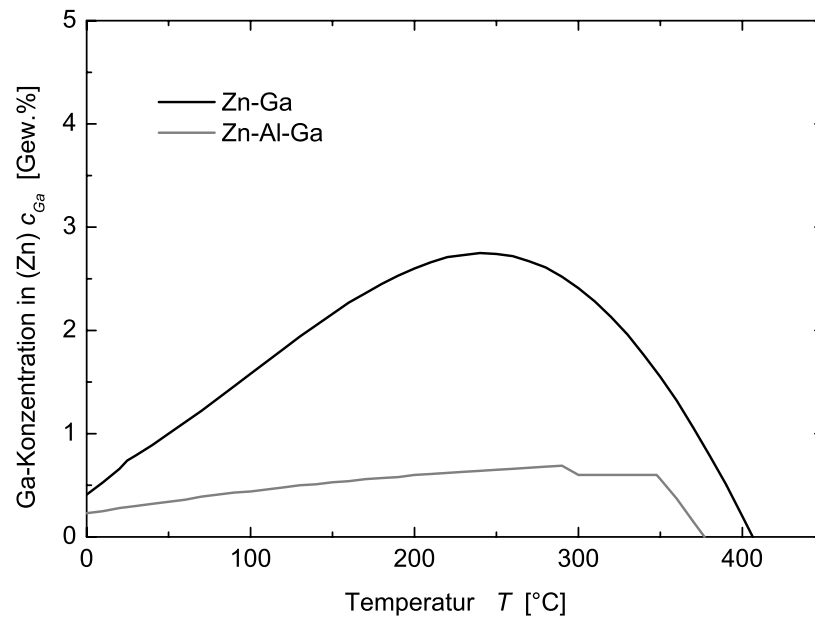


Abbildung 4.10: Berechneter Verlauf der Soliduslinien des Zn-Mischkristalls in Zn-Ga und Zn-Al-Ga.

#### 4.2.4 Versprödung durch flüssige Metalle

Die Versprödung duktiler Metalle durch eine geringe Menge einer flüssigen metallischen Phase (Liquid Metal Embrittlement, LME) wurde erstmals von Heyn (1914) Anfang des letzten Jahrhunderts beobachtet. Heute sind viele Kombinationen von festen und flüssigen Metallen bekannt, in denen die Versprödung auftritt. Stähle zeigen einen Abfall der Festigkeit durch Kontakt mit flüssigem Cadmium, Indium und Alkalimetallen. Kupfer versprödet unter der Einwirkung von flüssigem Bismut und Zink sowie Messing durch flüssiges Quecksilber. In Aluminium dringt eine flüssige Galliumphase in die Korngrenzen ein und verursacht dort eine starke Schwächung der Kohäsionskräfte zwischen den Körnern (Rhines und Gokhale, 1982). Wenn auch weniger stark ausgeprägt wurde in Zink ebenfalls eine Versprödung durch flüssiges Gallium beobachtet (z.B. Shunk und Warke, 1974).

Es gibt verschiedene Ansätze für die Beschreibung des Mechanismus, der zur Versprödung durch flüssiges Metall führt. Das Modell von Rostocker et al. (1960) beruht auf der Reduzierung der Grenzflächenenergie der Bruchflächen durch das flüssige Metall. Der Ansatz basiert auf der Griffith-Gleichung 4.6 (Griffith, 1920), welche die in einem rissbehafteten Material zum Bruch notwendige Spannung  $\sigma_a$  in Abhängigkeit vom E-Modul  $E$ , der spezifischen Oberflächenenergie  $\gamma_e$  und der Risslänge  $a$  beschreibt.

$$\sigma_a = \left( \frac{2E\gamma_e}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

Im Ansatz von Rostocker et al. (1960) wirkt das Eindringen einer flüssigen Metallphase in die Korngrenzen wie ein Riss im Material. Statt freier Oberflächen liegen Grenzflächen zwischen der flüssigen Phase und dem Material vor. Durch die Adsorption des flüssigen Metalls wird spezifische Grenzflächenenergie erniedrigt, dadurch erniedrigt sich auch die für den Bruch notwendige Spannung und die Legierung versprödet. Dieser Ansatz gilt nur bei elastischem Materialverhalten. Orowan und Felbeck (1955) erweitern die Griffith-Gleichung um den Energiebeitrag der plastischen Verformung. In zahlreiche Arbeiten (z.B. Kargol und Albright, 1977; Roth et al., 1980) werden die experimentellen Ergebnisse durch das Modell der Reduzierung der Grenzflächenenergie angepasst.

Eine Weiterentwicklung des Ansatzes von Rostocker et al. (1960) ist das Modell zur Erniedrigung der Kohäsion durch Adsorption von Westwood und Kamdar (1963) sowie Stoloff und Johnston (1963). Nach Ansicht dieser Autoren kommt es durch die Adsorption der Metallatome der Schmelze in der Rissspitze zu einer Umverteilung der Elektronendichte. Dadurch werden die Bindungskräfte der Atome vor der Rissspitze in senkrechter Richtung zu den Rissufern geschwächt. Auch mit diesem Ansatz werden in zahlreichen experimentellen Untersuchungen (z.B. Dinda und Warke, 1976; Robertson, 1970) die Ergebnisse beschrieben.

Dagegen geht Lynch (1979) in seinem Modell davon aus, dass die Adsorption der Metallatome aus der Schmelze an der Rissspitze nicht die Bindungskräfte in Normalrichtung schwächt, sondern die Scherfestigkeit der Bindungen erniedrigt. Dadurch wird die Erzeugung von Versetzungen an der Rissspitze erleichtert. Bei der Rissbildung entstehen kleinere Dehnungen und eine kleinere plastische Zone vor der Rissspitze. Es bilden sich nur kleine Poren, die dann mit dem Riss koaleszieren. Die Bruchflächen zeigen kleinere flachere Dimpel als vergleichbare Bruchflächen ohne das Vorhandensein eines flüssigen Metalls, was mit den experimentellen Untersuchungen von u.a. Lynch (1981), Lynch (1988) und Price und Taylor (1987) übereinstimmt.

Ein Modell zur Versprödung durch das Eindringen einer flüssigen metallischen

Phase entlang der Korngrenzen entwickeln Gordon und An (1982). Das Modell basiert auf Annahmen von Krishtal (1970), nach dessen Ansicht eine spannungsinduzierte Diffusion der flüssigen Metallatome entlang der Korngrenzen in das vor der Risssspitze liegende Material stattfindet. Die Fremdatome vor der Risssspitze erschweren das Gleiten der Versetzungen und verspröden die Legierung.

Zur Überprüfung, ob in der untersuchten Legierung eine flüssige metallische Phase bei Raumtemperatur vorliegt, werden mit Hilfe des Softwarepaketes *ChemSage* Gewichtsanteile der auftretenden Phasen und die Schmelztemperaturen der Legierung Zn93-Al6-Ga1 bestimmt. Für die Berechnungen der Schmelztemperaturen werden bei der Erstarrung einerseits thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen und andererseits ideales Ungleichgewicht (Scheilsche Bedingungen) angenommen. Das Ergebnis der Rechnungen ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

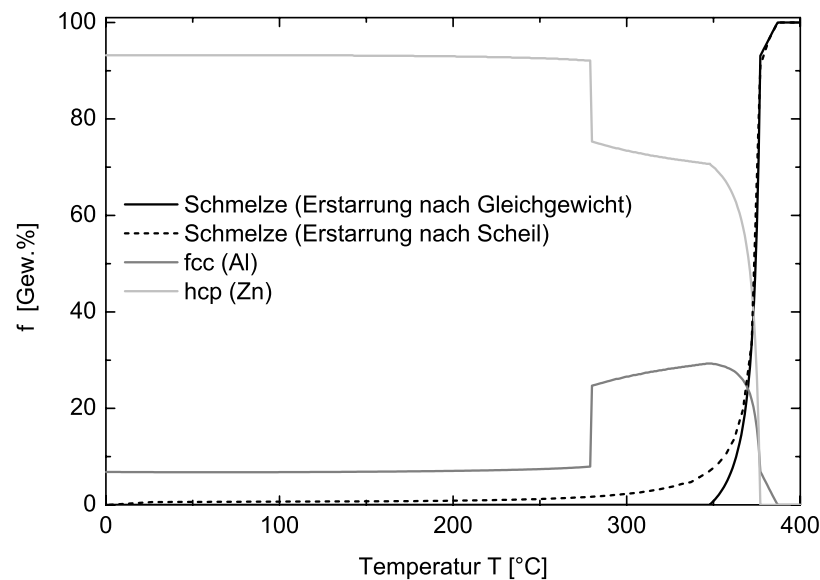


Abbildung 4.11: Anteil der in der Legierung Zn93-Al6-Ga1 auftretenden Phasen als Funktion der Temperatur.

In dem Diagramm ist der Gewichtsanteil der auftretenden Phasen über der Temperatur aufgetragen. Unter Gleichgewichtsbedingungen bildet sich beim Abkühlen bei 390 °C (Liquidustemperatur) erstmals eine feste Phase. Unterhalb von 348 °C (Solidustemperatur) ist die Legierung unter Gleichgewichtsbedingungen komplett erstarrt. Bis zu 279 °C besteht die Legierung zu etwa 75 Gew.% aus der zinkreichen (hcp)- und zu 25 Gew.% aus der aluminiumreichen (fcc)-Phase. Bei 279 °C findet eine Entmischungsreaktion statt. Der Anteil des Zn-Mischkristalls nimmt auf etwa 93 Gew.% zu,

der Anteil des Al-Mischkristalls entsprechend ab. Unter Ungleichgewichtsbedingungen nach Scheil ist Schmelze bis zur Raumtemperatur stabil. Der berechnete Anteil der flüssigen Phase in der Legierung beträgt unterhalb von 220 °C weniger als 1 Gew.%.

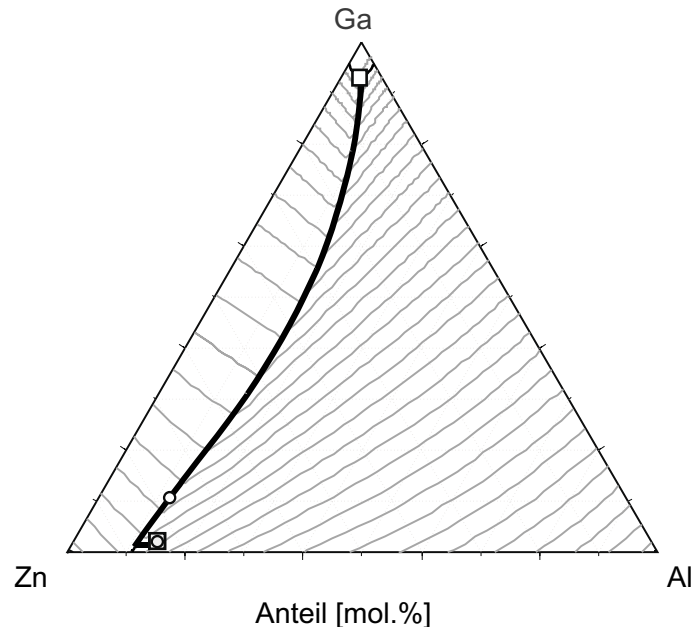


Abbildung 4.12: Berechnete Liquidusfläche des Systems Zn-Al-Ga mit den Erstarrungsweegen für Zn93-Al6-Ga1 unter Gleichgewichtsbedingungen (○) und Scheil-Bedingungen (□).

In der berechneten Projektion der Liquidusfläche im System Zn-Al-Ga (Abb. 4.12) ist der Verlauf der Erstarrungswege unter Gleichgewichtsbedingungen und unter Ungleichgewichtsbedingungen nach Scheil eingetragen. Zu Beginn der Erstarrung hat in beiden Fällen die Schmelze die gleiche Ausgangskonzentration, die Bruttozusammensetzung der Legierung. Im Falle der Gleichgewichtserstarrung besteht die Schmelze kurz vor der vollständigen Erstarrung bei 348 °C aus 85 Gew.% Zink, 5,5 Gew.% Aluminium und 9,5 Gew.% Gallium. Der zugehörige Pfad verläuft in der Projektion der Liquidusfläche zwischen den kreisförmigen Symbolen. Bei der Erstarrung unter Scheilschen Bedingungen ist die Schmelze auch unterhalb von 348 °C stabil. Beim Abkühlen reichert sie sich immer mehr an Gallium an, bis sie bei der ternären eutektischen Temperatur aus 3,5 Gew.% Zink, 0,9 Gew.% Aluminium und 95,8 Gew.% Gallium besteht. Der zugehörige Erstarrungsweg verläuft in der Liquidusprojektion zwischen den quadratischen Symbolen.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen zeigen, dass in der Legierung Zn93-Al6-Ga1 unter Gleichgewichtsbedingungen unterhalb von 348 °C die flüssige

Phase nicht stabil ist. Dagegen ist unter idealen Ungleichgewichtsbedingungen (nach Scheil) eine geringe Menge an Schmelze bis Raumtemperatur vorhanden (Abb. 4.11). Aus dem berechneten Erstarrungsweg für die Erstarrung nach Scheil in der Projektion der Liquidusfläche (Abb. 4.12) geht hervor, dass die Schmelze bei niedrigen Temperaturen hauptsächlich aus Gallium besteht. Nach der Erstarrung unter idealen Ungleichgewichtsbedingungen bis auf Raumtemperatur wäre damit eine Versprödung der Legierung durch die in den Korngrenzen verbleibende, galliumreiche flüssige Phase möglich. Der vorausgesagte maximale geringe Anteil der flüssigen Phase wird jedoch durch Diffusionsprozesse weiter verringert. Unter realen Bedingungen ist es deshalb sehr unwahrscheinlich, dass die Schmelze bis Raumtemperatur vorliegt. Außerdem wäre eine ausgedehnte Ga-Phase (sofern ihr Volumenanteil nicht zu gering ist) in den Röntgenbeugungsuntersuchungen nachgewiesen worden. Eine galliumreiche flüssige Phase, die aufgrund der Abkühlbedingungen in den Korngrenzen verbleibt, müsste weiterhin zur Versprödung direkt nach der Erstarrung des Bolzens der Legierung führen und nicht erst nach der beobachteten Zeitspanne von etwa 24 Stunden nach dem Strangpressen. Das Vorhandensein einer niedrigschmelzenden galliumreichen Phase direkt nach der Erstarrung in der Korngrenze wird daher als Ursache der Versprödung des Drahtes Zn93-Al6-Ga1 ausgeschlossen. Die Ga-Anreicherung muss nach der Erstarrung entstanden sein.

### 4.3 Zusammensetzung und Anteile der auftretenden Phasen

Zur Klärung der Ursache, die zur Anreicherung von Gallium in den Korngrenzen der Legierung führt, wurden thermodynamische Rechnungen zu Anteilen und Zusammensetzung der auftretenden Gefügebestandteile durchgeführt. Ein experimentell bestimmtes Phasendiagramm des ternären Legierungssystem Zn-Al-Ga ist in der Literatur nicht bekannt. Da in den binären Randsystemen keine intermetallischen Phasen auftreten, werden in diesem System auch keine ternären Phasen erwartet. Daher kann durch Extrapolation der binären Wechselwirkungen die Zusammensetzung und die Gewichtsanteile der in Zn93-Al6-Ga1 auftretenden Phasen (vgl. Abb. 4.11) realistisch abgeschätzt werden.

Die Galliumkonzentration in den beiden festen Phasen ändert sich mit der Temperatur (Abb. 4.13). Die Rechnungen zeigen, dass der Zn-Mischkristall eine maximale Löslichkeit von etwa 1 Gew.% Gallium bei 350 °C erreicht. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur nimmt sie auf etwa 0,3 Gew.% ab. Dagegen steigt die Löslichkeit des Gallium im Al-Mischkristall mit abnehmender Temperatur von 4 Gew.% bis auf über 11

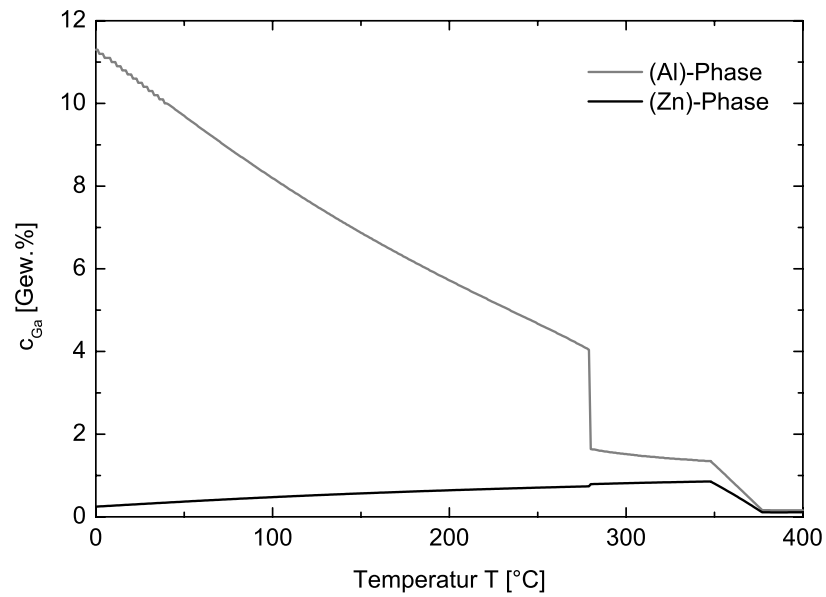


Abbildung 4.13: Ga-Gehalt in der Zn- und Al-Phase als Funktion der Temperatur, berechnet mit *ChemSage*.

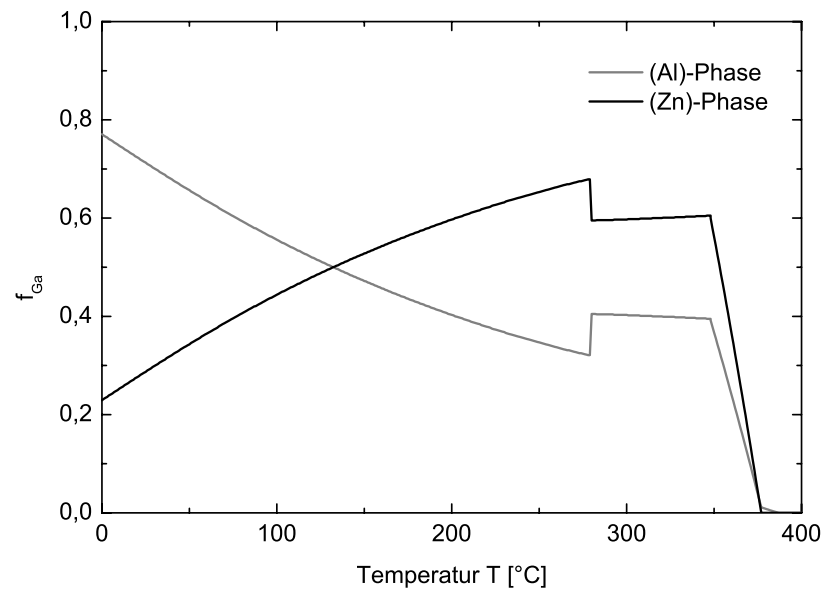


Abbildung 4.14: Anteil des Galliums in der Zn- und Al-Phase als Funktion der Temperatur gewichtet nach den Phasenmengen, berechnet mit *ChemSage*.

Gew.% an. Dieser Anstieg wird durch die ternären Wechselwirkungen der Legierungselemente in diesem Legierungssystem verursacht, da im System Al-Ga die Löslichkeit wie in der Mehrzahl der binären Legierungssysteme abnimmt.

Die abnehmende Löslichkeit im Zn-Mischkristall und die gleichzeitig zunehmende Löslichkeit im Al-Mischkristall mit abnehmender Temperatur bedeutet, dass Gallium während des Abkühlvorgangs zur Erhaltung des thermodynamischen Gleichgewichts vom Zn-Mischkristall in den Al-Mischkristall diffundieren muss. Um Aussagen über die umgesetzten Mengen an Gallium machen zu können, wurde der Galliumgehalt in den beiden festen Phasen auf die jeweils vorhandenen Mengen der Phasen bezogen. Das Ergebnis (Abb. 4.14) zeigt, dass bei der Entmischungsreaktion die Galliummenge im Zn-Mischkristall sprunghaft auf 70% steigt und im Al-Mischkristall auf 30% fällt. Bei Raumtemperatur sind nur noch etwa 25% aller Galliumatome im Zn-Mischkristall und etwa 75% im Al-Mischkristall. Zur Gleichgewichtseinstellung müsste ungefähr die Hälfte der vorhandenen Galliumatome von der einen Phase in die andere diffundieren.

#### 4.4 Abbau der Übersättigung an Gallium durch Diffusion

Während der Erstarrung unter normalen Abkühlgeschwindigkeiten (1 bis 10 K/s) ist die Einstellung der in Abbildung 4.13 berechneten Gleichgewichtskonzentrationen nicht möglich. Die Diffusion der Galliumatome vom Zn- in den Al-Mischkristall zur Einstellung des Gleichgewichts ist nicht vollständig, so dass nach dem Gießen bei Raumtemperatur ein an Gallium übersättigter Zn-Mischkristall vorliegt. Die Kinetik des Diffusionsprozesses lässt sich mit Hilfe des 2. Fickschen Gesetzes (Gl. 4.7) beschreiben.

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.7)$$

Unter vereinfachenden Annahmen zur Geometrie lässt sich die Diffusionsgleichung analytisch lösen. Dafür werden die in der Bruchfläche des versprödeten Drahtes sichtbaren polygonalen Körner (vgl. Abb. 4.5) durch gleichgroße kugelförmige Körner (Durchmesser 2,4  $\mu\text{m}$ ) angenähert. Eine Lösung der Gleichung für eine Kugelgeometrie mit konstanter Konzentration an der Oberfläche ist aus Crank (1975) entnommen (Gl. 4.8).

$$c = c_i + (c_e - c_i) + \frac{a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} 2(c_e - c_i) \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{a} \exp \left[ \frac{Dn^2\pi^2}{a^2} t \right] \quad (4.8)$$

Die Galliumkonzentration  $c$  ist von den Ausgangskonzentrationen im Korn  $c_i$  und an der Korngrenze  $c_e$ , dem Ort im Korn  $r$ , vom Radius des Kornes  $a$ , dem Diffusionskoeffizienten des Galliums im Zink  $D$  und der Zeit  $t$  abhängig. Der Diffusionskoeffizient von

Gallium im Zink beträgt nach Weast (1988) bei Raumtemperatur  $6,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}^2$ .

Für die Ausgangskonzentration im übersättigten Zn-Mischkristall wird die mit *ChemSage* berechnete Galliumkonzentration bei 150 °C angenommen ( $c_i = 0,57$  Gew.%). Unterhalb dieser Temperatur ist die Kinetik der Diffusionsprozesse so langsam, dass sich die Konzentration während des weiteren Abkühlens nicht mehr wesentlich verändert. Weiter wird davon ausgegangen, dass das Segregationsgleichgewicht nicht erreicht wird und daher als Konzentration am Rand der Partikel die berechnete Gleichgewichtskonzentration des Galliums bei Raumtemperatur  $c_e = 0,29$  Gew.% verwendet werden kann. Unter diesen Annahmen kann mit Hilfe der Gleichung der Verlauf der Galliumkonzentration  $c$  für jeden Ort  $r$  in einem Korn des Zn-Mischkristalls beschrieben werden. Zur Feststellung der Konvergenz der numerischen Rechnung (folgende Glieder sind kleiner  $\epsilon$ ) wurden die Berechnungen für 100 Iterationen ( $n=100$ ) durchgeführt. Der berechnete Verlauf der Galliumkonzentration von der Mitte des Kornes  $r/a=0$  bis zur Korngrenze  $r/a=1$  nach einer und zwölf Stunden bzw. einem, zwei und fünf Tagen ist in Abbildung 4.15 gezeigt.

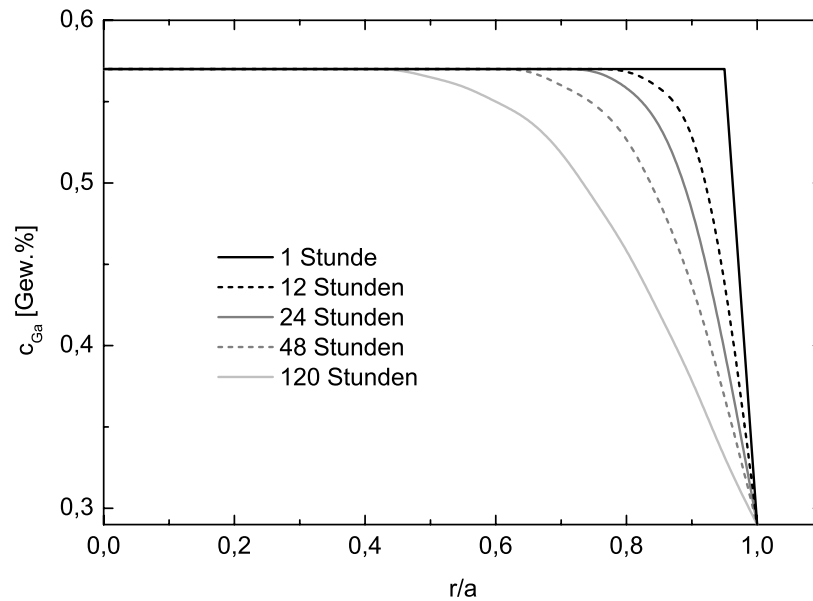


Abbildung 4.15: Mit *ChemSage* berechneter Verlauf der Galliumkonzentration im Zn-Mischkristall für verschiedenen Zeiten.

Aus den unter den Kurven eingeschlossenen Flächen lässt sich die Menge der aus den Körnern in die Korngrenze diffundierten Galliumatome berechnen. In Crank (1975) ist folgende Lösung zur Integration von Gl. 4.8 angegeben:



$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[ -\frac{Dn^2\pi^2}{a^2} t \right] \quad (4.9)$$

Die mit Gl. 4.9 berechneten Anteile der zum Zeitpunkt  $t$  herausdiffundierten Galliumatome ( $M_t$ ) im Verhältnis zu denjenigen, die nach unendlich langer Zeit aus dem Zn-Mischkristall herausdiffundieren ( $M_\infty$ ), sind in Tabelle 4.2 gezeigt.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der mit Gleichung 4.9 bestimmten Anteile und Mengen des aus dem Zn-Mischkristall herausdiffundierten Galliums nach verschiedenen Zeiten.

Zeit $t$ [h]	Anteil $M_t/M_\infty$	Anzahl der Ga-Atome $M_t$ [ $10^8$ ]	Anzahl der Atomlagen um ein Korn
1	0,04	0,52	0,21
12	0,14	1,78	0,71
24	0,20	2,47	0,99
48	0,28	3,41	1,37
120	0,41	5,12	2,06

$M_\infty$  wird von der Übersättigung  $c_i - c_e$  bestimmt, die aus der Ausgangskonzentration  $c_i = 0,57$  Gew. % (0,53 At. %) und der Gleichgewichtskonzentration  $c_e = 0,29$  Gew. % (0,27 At. %) zu 0,28 Gew. % bzw. 0,26 At. % berechnet wird. Die Anzahl an Gitterplätzen ( $N_{Korn}$ ), die durchschnittlich im Volumen eines zinkreichen Korns zur Verfügung steht, kann aus dem Radius  $a$  des Korns sowie der Dichte  $\rho_{Zn} = 7,14$  kg/m<sup>3</sup>, der Molmasse des Zinks  $A_{Zn} = 65,4$  g/mol und der Avogadrozahl  $N_A = 6,02$  1/mol berechnet werden (Gl. 4.10).

$$N_{Korn} = \frac{\frac{4}{3}\pi a^3}{A_{Zn}/(N_A \cdot \rho_{Zn})} \quad (4.10)$$

Mit einem Radius der zinkreichen Körner von  $1,2$   $\mu\text{m}$  errechnet sich mit Gl. 4.10 eine durchschnittliche Gesamtanzahl von Gitterplätzen in einem Korn von  $4,8 \cdot 10^{11}$ . Von diesen Gitterplätzen werden 0,53% ( $c_i$ ) von Ga-Atomen belegt, von denen ein Teil ( $c_i - c_e = 0,27$  At. %) zur Erreichung des Gleichgewichtszustands aus dem Zn-Mischkristall herausdiffundieren. Diese maximale Anzahl an herausdiffundierten Atomen definiert  $M_\infty$ , womit auch  $M_t$ , d.h. die Anzahl der herausdiffundierten Galliumatome zum jeweiligen Zeitpunkt festgelegt ist. Sie sind ebenfalls in Tabelle 4.2 angegeben.

Die in die Korngrenze diffundierten Galliumatome besetzen Atomlagen um die Oberfläche des Korns. Aus dem Radius des Korns und dem Radius der Galliumatome lässt sich die durchschnittliche Belegung der Kornoberfläche durch die Galliumatome ab-

schätzen. Der Radius eines Galliumatoms  $r_{\text{Ga}}$  berechnet sich aus Dichte  $\rho_{\text{Ga}}$ , Molmasse  $A_{\text{Ga}}$  und der Avogadrozahl  $N_A$  mit Gleichung 4.11.

$$r_{\text{Ga}} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{A_{\text{Zn}} / (N_A \cdot \rho_{\text{Zn}})} \quad (4.11)$$

Mit Hilfe des nach Gleichung 4.11 ermittelten Radius der Galliumatome ( $1,37 \text{ \AA}$ ) lässt sich ihr Platzbedarf auf der Oberfläche des Korns berechnen. Daraus folgt, dass  $2,4 \cdot 10^8$  Galliumatome eine Atomlage um die Oberfläche eines kugelförmigen Korns belegen. Die mit Auslagerungszeit zunehmende Belegung der Oberfläche des Korns durch die aus dem Korn herausdiffundierten Galliumatome wird als Anzahl von Atomlagen beschrieben (Tabelle 4.2).

Die Löslichkeit des Galliums im Al-Mischkristall ist bei Raumtemperatur 11,5 Gew.%. Gallium sollte demnach bei Lagerung des Drahtes aus der Korngrenze in den Al-Mischkristall diffundieren und so die Versprödung wieder reduzieren. Der Diffusionskoeffizient des Galliums im reinen Zink ist mit  $6,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm/s}^2$  sechs Größenordnungen größer als der Diffusionskoeffizient im reinen Aluminium  $2,6 \cdot 10^{-22} \text{ cm/s}^2$ . Danach braucht die Menge, die in einer bestimmten Zeitspanne aus dem Zn-Mischkristall herausdiffundiert,  $10^6$  mal so lange, um wieder in den Al-Mischkristall hineinzudiffundieren. Da nach einem Tag erst 20% aller möglichen Galliumatome in die Korngrenzen diffundiert sind, kommt es außerdem zu einem ständigen Nachtransport von Galliumatomen und zu einer zunehmenden Anreicherung in den Korngrenzen, bis die Übersättigung vollständig abgebaut ist.

## 4.5 Mechanismus der Versprödung der Legierungen Zn93-Al6-Ga1

Damit ergibt sich durch die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und den thermodynamischen Rechnungen folgendes Bild für die Versprödung des Drahtes: Nach dem Gießen der Legierung und der anschließenden Abkühlung liegt im Bolzen ein an Gallium übersättigter Zn-Mischkristall vor. Bei Lagerung des Bolzens diffundiert ein Teil der Ga-Atome in die Korngrenzen. Aufgrund des groben Gefüges des Bolzens liegen lange Diffusionswege vor. Eine Versprödung des Bolzens wurde deshalb auch nach einigen Tagen nicht festgestellt. Vor dem Strangpressen wird der Bolzen für mindestens eine Stunde auf  $300 \text{ °C}$  erhitzt. Bei dieser Temperatur kommt die Legierung in einen gleichgewichtsnahen Zustand, d.h. die in die Korngrenze diffundierten Ga-Atome werden von den Zn-Körnern wieder aufgenommen. Bei der starken Umfor-

mung während des Strangpressens entsteht ein sehr feines Gefüge im Draht, das aus kleinen Körnern des Zn-Mischkristalls besteht, die von der fcc-Phase umgeben sind. Nach dem Abkühlen des Drahtes liegt wiederum ein übersättigter Zn-Mischkristall in der Legierung vor. Durch das feinere Gefüge und die kürzeren Diffusionswege kann sich bei Raumtemperatur eine größere Menge an Ga-Atomen in kürzerer Zeit in den Korngrenzen ausscheiden, dort die Bindungskräfte schwächen und so zur Versprödung der Legierung nach etwa einem Tag führen. Durch Diffusion der Ga-Atome in den Al-Mischkristall, der eine ausreichende Löslichkeit für Gallium hat, könnte die Versprödung reduziert werden. Aufgrund des niedrigen Diffusionskoeffizienten des Galliums im Aluminium ist dieser Diffusionsprozess jedoch so langsam, dass die Versprödung nicht abnimmt. Die zeitliche Größenordnung des berechneten Abbaus der Übersättigung durch Diffusion und der beobachteten Versprödung der Legierung stimmen überein.

Durch das Verständnis der Ursache ist eine Beeinflussung der Versprödung des Drahtes der Legierung Zn93-Al6-Ga1 möglich. Durch Einstellung eines gröberen Gefüges, beispielweise durch Wärmebehandlungen, sollte die Diffusion der Ga-Atome zur Korngrenze zumindest reduziert werden. Außerdem kann durch Zugabe geeigneter ternärer Legierungselemente die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Zn-Mischkristalls vermindert werden. Weitere Legierungselemente könnten Verbindungen mit dem überschüssigen Gallium bilden und so die Schwächung der Korngrenzenkohäsion unterbinden.

## 5 Erstarrungsmorphologien in Bismut-Silber-Legierungen

Bei der Betrachtung des Gefüges der Bi-Ag-Legierungen mit erhöhtem Silbergehalt im Lichtmikroskop wurden zwei Besonderheiten in der Erstarrungsmorphologie beobachtet. Die bei der Erstarrung primär entstehende silberreiche Phase weist eine Facettierung ihrer Grenzflächen auf. Eine genauere Untersuchung des Gefüges zeigt, dass neben der Facettierung auch Grenzflächen mit Instabilitäten vorhanden sind (Abb. 5.1). Diese seltenen Erstarrungsmorphologien wurden in diesen Legierungen in der Literatur zwar bereits beschrieben, ihre Entstehung konnte aber bisher nicht vollständig geklärt werden. In den folgenden Kapiteln werden die Erstarrungsexperimente und die metallographischen Untersuchungen zur Charakterisierung der entstandenen Gefüge sowie thermodynamische Rechnungen zur Löslichkeit beschrieben und ein Mechanismus zur Entstehung der beobachteten Erstarrungsmorphologien vorgestellt.

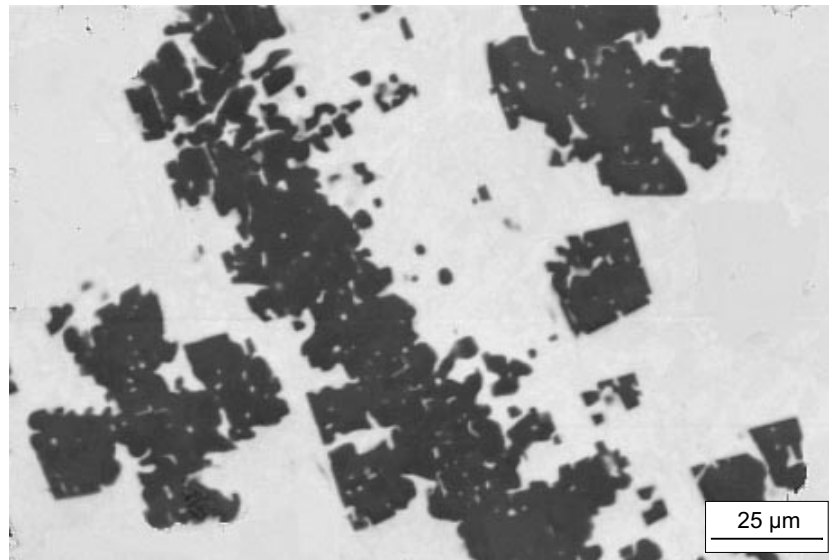


Abbildung 5.1: Gefüge der Legierung Bi88-Ag12 im Rasterelektronenmikroskop.

## 5.1 Das Legierungssystem Bi-Ag

### 5.1.1 Literatur zur experimentellen Bestimmung des Phasendiagramms

Erste systematische Untersuchungen des Legierungssystems Bi-Ag wurden durch Petrenko (1906) durchgeführt. Der Autor ermittelte den Verlauf der Liquiduslinie im Phasendiagramm, der bereits nahezu mit dem heute bekannten übereinstimmt. Durch Röntgenbeugungsuntersuchungen an Ag-Bi-Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung bestimmten Broderick und Ehret (1931) die maximale Löslichkeit von Bismut im Silber. Die röntgenographische Untersuchung der Legierung mit einem Silbergehalt von 94,7 Gew.% ergab keine Bismutreflexe mehr. Um die maximale Löslichkeit noch genauer einzugrenzen, bestimmten sie außerdem den Gitterparameter des Silbermischkristalls bei unterschiedlichen Bismutgehalten. Mit zunehmendem Bismutgehalt nimmt der Gitterparameter zu, bis bei 5,5 Gew.% der maximale Wert und damit die maximale Löslichkeit erreicht ist. Weitere Experimente zur Bestimmung der Löslichkeiten wurden von Raub und Engel (1946) durchgeführt. In röntgenographischen und mikroskopischen Untersuchungen ermittelten sie maximale Löslichkeiten von Bismut im Silbermischkristall von 5 Gew.% bei 500 °C und 550 °C. Die Löslichkeit bei der eutektischen Temperatur beträgt 1,9 Gew.%.

Kleppa (1956) sowie Nathans und Leider (1962) untersuchten den Verlauf der Liquiduslinie des Silbermischkristalls genauer. Die Konzentration der Schmelze wurde durch Abgießen und anschließende chemische Analyse ermittelt. Durch kalorimetrische Untersuchungen bestimmte Kleppa (1956) zusätzlich die Mischungsenthalpien für verschiedene Zusammensetzungen. Der Verlauf der Liquiduslinie wird durch die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse von Predel und Bankstahl (1976) bestätigt. Die Autoren weisen außerdem in diesem Legierungssystem die Bildung von metastabilen Phasen nach, die sie in thermodynamischen Berechnungen vorhersagten.

Zimmermann et al. (1976) bestimmten das Zustandsdiagramm, die Mischungsenthalpien und die partiellen freien Enthalpien für verschiedene Zusammensetzungen. Akopyan et al. (1983) wiederholten die Messungen von Raub und Engel (1946) zum Verlauf der Soliduslinie. Den Autoren standen reinere Ausgangsmaterialien zur Verfügung. Außerdem verwendeten sie längere Homogenisierungszeiten und eine genauere Quantifizierung der Röntgenbeugungsdaten. Sie wiesen durch Röntgenuntersuchungen nach, dass keine Konzentrationsfluktuationen innerhalb der Phasen auftraten und sich damit das Gleichgewicht bei den verwendeten Homogenisierungszeiten vollständig eingestellt hatte. Schmid et al. (1988) bestimmten in ihren Untersuchungen mit der Mikrosonde den Verlauf der Soliduslinie bis hin zu sehr geringen Bismutgehalten. Karakaya und Thompson (1993) fassten die bisherigen Ergebnisse zusammen und erstellten daraus

das Phasendiagramm, das in Abbildung 5.2 gezeigt ist.

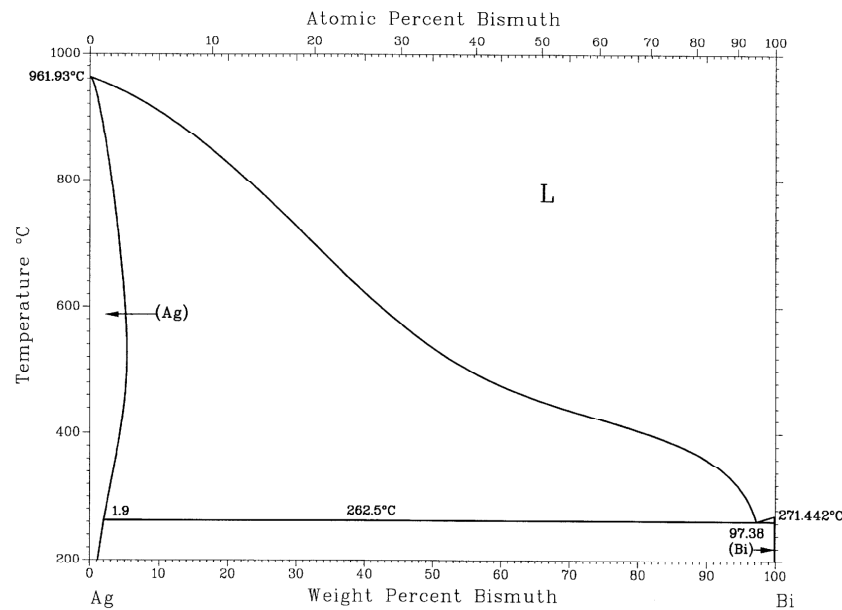


Abbildung 5.2: Phasendiagramm Ag-Bi nach Karakaya und Thompson (1993).

Ag-Bi ist ein eutektisches Legierungssystem mit einer eutektischen Temperatur von 262,5 °C und einer eutektischen Konzentration von 97,38 Gew. % (Nathans und Leider, 1962). Die Löslichkeit vom Silber im Bismutmischkristall ist vernachlässigbar gering (Raub und Engel, 1950). Die Löslichkeit von Bismut im Silbermischkristall ist bei der eutektischen Temperatur 1,9 Gew. % (Akopyan et al., 1983) und hat ihren maximalen Wert mit 5,5 Gew. % bei 528 °C (Broderick und Ehret, 1931). Die Soliduslinie des Silbermischkristalls zeigt zwischen 528 °C und 262,5 °C einen rückläufigen Verlauf.

### 5.1.2 Erstarrungsverhalten von Bi-Ag-Legierungen

Das Erstarrungsverhalten von Ag-Bi-Legierungen wurde von Ojha und Mandal (1996) untersucht. Die Autoren überprüften in ihren Untersuchungen theoretische Vorhersagen zur Facettierung der primären Silberphase. Nach dem von Jackson (1958) definierten Rauigkeitsparameter  $\alpha = \Delta S_f / R$  erstarren Elemente mit  $\alpha > 2$  facettiert und Elemente mit  $\alpha < 2$  nicht facettiert. In atomarer Dimension sind facettierte Grenzflächen glatt und unfacettierte Grenzflächen rau. Im Jahr 1968 erweiterte Jackson den Rauigkeitsparameter um den Einfluss der Lösungsentropie  $\Delta S^{\alpha L}$ , die ebenfalls die Erstarrungsmorphologie beeinflusst. Dieser Ansatz wurde wiederum von Saroch et al. (1993) ergänzt. Seiner Meinung nach hat auch die Temperaturabhängigkeit der Lösungsentropie zusätzlich Einfluss auf die Facettierung. Die Temperaturabhängigkeit

der Lösungsentropie  $\Delta S^{\alpha L}$  lässt sich mit Hilfe von Gleichung 5.1 und die im Phasendiagramm abzulesenden Steigungen der Solidus- ( $m_\alpha$ ) und Liquiduslinie ( $m_L$ ) sowie den Gleichgewichtskonzentrationen des Festkörpers  $x_e^\alpha$  und der Schmelze  $x_e^L$  beschreiben.

$$\frac{d\Delta S^{\alpha L}}{dT} = \frac{1}{m_\alpha} \frac{\partial \Delta S^{\alpha L}}{\partial x_e^\alpha} + \frac{1}{m_L} \frac{\partial \Delta S^{\alpha L}}{\partial x_e^L} \quad (5.1)$$

Saroch et al. sehen in der steilen, rückläufigen Soliduslinie und der gleichzeitig flachen Liquiduslinie im System Ag-Bi (vgl. Abb. 5.2), die zu großen  $d\Delta S^{\alpha L}$ -Werten führen, die Ursache der facettierten Erstarrung. Die Untersuchungen von Ojha und Mandal (1996) dienten zur Überprüfung der Vorhersagen von Saroch et al. zur Erstarrungsmorphologie von Ag-Bi-Legierungen. Sie verwendeten in ihren Experimenten drei Ag-Bi-Legierungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung, um den Entropieterm möglichst weit zu variieren. Die untersuchten Legierungen waren Ag91-Bi9 (Bereich der steilen Liquiduslinie nahe der Silberphase), Ag52-Bi48 (Bereich der flachen Liquiduslinie) und Ag26-Bi74 (Bereich der steilen Liquiduslinie nahe beim Eutektikum). Die Legierungen mit dem höchsten und dem niedrigsten Silbergehalt zeigten keine facettierten Grenzflächen. Dagegen erstarrte die Legierung Ag52-Bi48 facettiert. Die beobachteten Erstarrungsmorphologien stimmten mit den mit Hilfe der Gleichung 5.1 von Saroch et al. (1993) getroffenen Vorhersagen der Autoren überein.

Im Gegensatz dazu berichten Ovrutskii und Salli (1970) über facettierte Grenzflächen von Silbermischkristallen in der bismutreichen Legierung Bi92-Ag8. Den Einfluss der Zugabe von weiteren Legierungselementen auf die Erstarrungsmorphologie wurde von Ovrutskii (1988) untersucht. Die binäre Legierung zeigt bei 400 °C eine Silberphase mit einem geringen Anteil an facettierten Grenzflächen, die aber Instabilitäten aufweisen. Dagegen ist der Anteil an facettierten Grenzflächen der Silberphase in einer Legierung, die zusätzlich eine geringe Menge an Indium enthielt, groß. Auch Ovrutskii (1988) erklärte die beobachteten Erstarrungsmorphologien mit dem Rauigkeitsparameter von Jackson (1958). Seiner Ansicht nach ändert sich bereits durch die Zugabe geringer Mengen eines ternären Legierungselements die Lösungsenthalpie und damit auch der Rauigkeitsfaktor  $\alpha$ . Ternäre Legierungselemente wie Se, Te, Si oder Ga, die keine bzw. eine sehr geringe Löslichkeit in Silber haben oder eine Mischungslücke im flüssigen Zustand mit einem der Legierungselemente aufweisen, führen zu unregelmäßigen Grenzflächen der bereits erstarrten Silberphase. Dagegen resultieren facettierte Grenzflächen aus Zugaben von ternären Legierungselementen mit einer großen Löslichkeit in Silber, wie In oder Sn.

Sowohl die Gefügebilder von Ovrutskii (1988) wie auch von Ojha und Mandal (1996) zeigen keine eindeutig facettierte Morphologie der Grenzflächen der Silberphase. Ovrutskii beschreibt zwar die Instabilitäten in der Grenzfläche in seinen Untersuchungen, in beiden Arbeiten wurde die Entstehung dieser Instabilitäten jedoch nicht näher untersucht und erklärt. Schmelzeffekte, die während der Erstarrung beim Übergang ins Zweiphasengebiet fest/flüssig unterhalb der Soliduslinie auftreten müssen, können im Zusammenhang mit den beobachteten Instabilitäten stehen und bedürfen einer weiteren Untersuchung.

## 5.2 Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse

### 5.2.1 Legierungsauswahl und Probenherstellung

In einer ersten Serie von Erstarrungsexperimenten wurden zwei verschiedene Bi-Ag-Legierungen untersucht, um den Einfluss der Zusammensetzung auf die Bildung der Instabilitäten in der Grenzfläche der silberreichen Phase zu überprüfen. Die Zusammensetzungen der Legierungen wurden so gewählt, dass die Liquidustemperatur der Legierung einmal genau der Temperatur der maximalen Löslichkeit entspricht (Ag49-Bi51) und einmal oberhalb dieser Temperatur liegt (Ag78-Bi22). Beim Abkühlen der Legierung Ag78-Bi22 aus der Schmelze nimmt die Bismutkonzentration der erstarrenden Silberphase bis 528 °C erst zu und beim weiteren Abkühlen wegen der rückläufigen Soliduslinie im System Ag-Bi (vgl. Abb. 5.2) wieder ab. Die Erstarrung der Legierung Ag49-Bi51 beginnt bei 528 °C und es bildet sich Silberphase mit dem maximalen Bismutgehalt.

In einer zweiten Serie von Erstarrungsexperimenten wurde der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Erstarrungsmorphologie untersucht. Für diese Untersuchungen wurde die Legierung Ag70-Bi30 verwendet, da sie bei der Temperatur der maximalen Löslichkeit einen etwa gleich großen Volumenanteil an fester und flüssiger Phase hat. Die Zusammensetzung wurde graphisch aus dem Phasendiagramm ermittelt.

Die verschiedenen Legierungen wurden in einem Vakuuminduktionsofen (Leybold, Erlensee) in Argonatmosphäre in einem Graphittiegel erschmolzen und in zylindrische Fe-Kokillen (D 31 mm) zu Bolzen gegossen. Bei der Herstellung der verschiedenen Legierungen wurden Ausgangsmetalle mit einer Reinheit von 99,999% verwendet. Die Bolzen wurden bei 200 °C zu Stangen mit einem Durchmesser von 8 mm stranggepresst. Aus den Stangen wurden zylinderförmige Proben mit einer Höhe von 13 mm abgetrennt. In die Mitte der Stirnfläche wurde ein Loch (D=1,5 mm, H=4 mm) zur



Befestigung eines Thermoelements gebohrt. Um einen guten Kontakt zum Umgebungsmedium zu gewährleisten, wurden die Proben statt der Verwendung eines Tiegels mit einem keramischen Schlicker aus Aluminiumoxid beschichtet. Die Beschichtung der Proben wurde in einem Ofen für zwei Stunden bei 90 °C getrocknet und anschließend bei 150 °C eine Stunde gebrannt. Ein Ni/NiCr-Thermoelement wurde in der Bohrung ebenfalls mit Keramikkleber befestigt.

### 5.2.2 Erstarrungsexperimente

Die Proben wurden am Thermoelement in einen vertikalen Widerstandsofen (Gero GmbH, Neuhausen) gehängt und waren über einen Schrittmotor im Ofen positionierbar (Abb. 5.3). Der Widerstandsofen besitzt drei unabhängig voneinander regelbare Heizzonen. Ein unter dem Ofen angebrachtes Kühlbad dient zum Abschrecken der Proben und vermeidet Luftkonvektion innerhalb des Ofens.

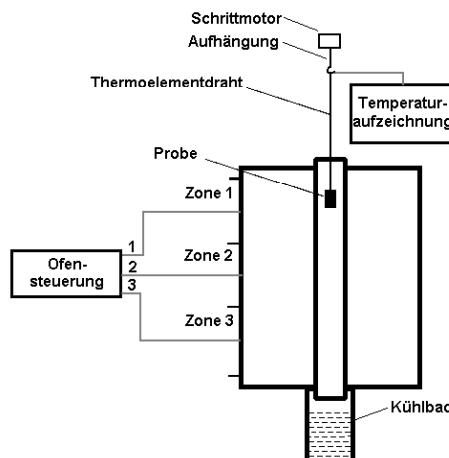


Abbildung 5.3: Versuchsaufbau der Erstarrungsexperimente.

Alle Proben wurden zuerst vollständig aufgeschmolzen. Die anschließende Abkühlung in unterschiedlichen Umgebungsmedien erzeugte verschiedene Erstarrungsgeschwindigkeiten. Die erreichten Abkühlraten  $\dot{T}$  waren bei Abkühlung in fließendem Wasser ca. 200 K/s, bei Abkühlung im Luftstrom ca. 10 K/s, bei Abkühlung an Luft ca. 3 K/s und bei kontrollierter Ofenabkühlung ca. 0,3 K/s.

Die Proben zur Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung der Legierungen auf die Erstarrungsmorphologie wurden nach dem vollständigen Aufschmelzen im Ofen abgekühlt ( $\dot{T}=0,3$  K/s). Die Proben der Legierung Ag70-Bi30 wurden vor der Abkühlung mit den verschiedenen Abkühlraten bei  $T_H=528$  °C für 1000 s gehalten. Dadurch stellte sich ein Anteil der festen Phase von  $f_s=45\%$  ein. Die verschiedenen Temperatur-

Zeit-Kurven, die während der Erstarrungsexperimente von Ag70-Bi30 aufgenommen wurden, sind in Abbildung 5.4 gezeigt.

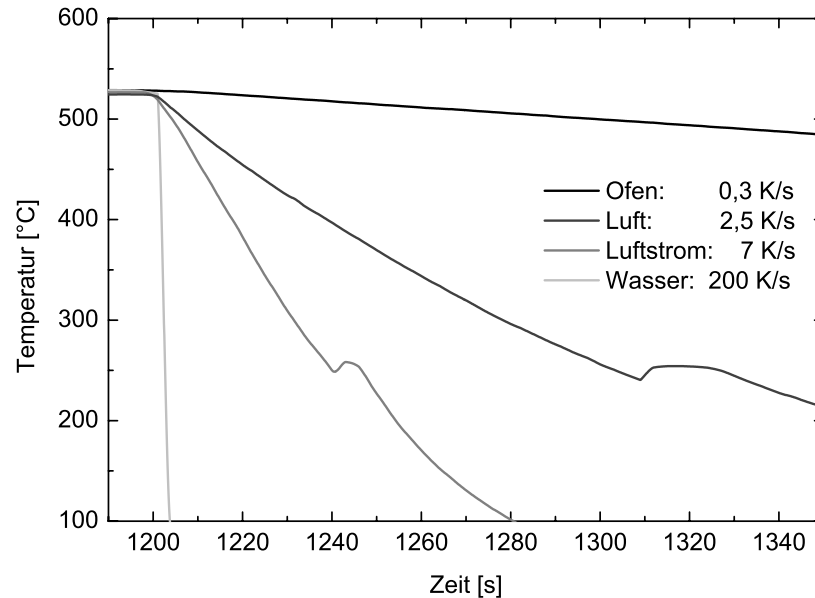


Abbildung 5.4: Abkühlkurven der Erstarrungsexperimente von Ag70-Bi30.

In den Abkühlkurven der nicht im Wasser abgeschreckten Proben ist die eutektische Unterkühlung zu erkennen. Aus der Haltetemperatur  $T_H$ , der eutektischen Temperatur  $T_E$  und der Zeitspanne bis zur eutektischen Erstarrung  $\Delta t$  wurde mit  $(T_H - T_E)/\Delta t$  die mittlere Abkühlgeschwindigkeit berechnet.

### 5.2.3 Gefügeuntersuchungen

Für die Untersuchung der entstandenen Erstarrungsmorphologien wurden aus den Proben metallographische Schliffe angefertigt. Dafür wurde zuerst die keramische Hülle von den Proben mechanisch entfernt, da Bruchstücke während der Präparation zum Zerkratzen der Oberfläche führen können. Die gereinigten Proben wurden in Epoxidharz eingebettet und mit grobem SiC-Schleifpapier etwa 3 mm abgetragen, um einen Schnitt des Probeninneren zu erhalten. Die weitere Präparation erfolgte mit Schleifpapier (Körnung 500 bis 4000) und durch Polieren mit Diamantpaste ( $1\text{ }\mu\text{m}$ ) auf einem harten Seidentuch. Eine Ätzung war nicht notwendig, da Primärphase und Eutektikum im polierten Zustand deutlich zu unterscheiden waren. Die metallographischen Schliffe wurden im Lichtmikroskop und im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Die Gefüge der Legierungen Ag78-Bi22 und Ag49-Bi51 bestehen aus einer primär erstarrenden silberreichen Phase, die im Rückstreuelektronenbild des Rasterelektronenmikroskops (Abb. 5.5 und 5.6) dunkelgrau erscheint. Die Primärphase ist von Eutektikum umgeben, das aufgrund seines hohen Bismutgehalts eine hellgraue Farbe zeigt. Die Grenzflächen der Primärphase weisen in beiden Legierungen Instabilitäten auf. Die Kanäle zwischen den Zellen reichen tief in die Silberphase hinein.

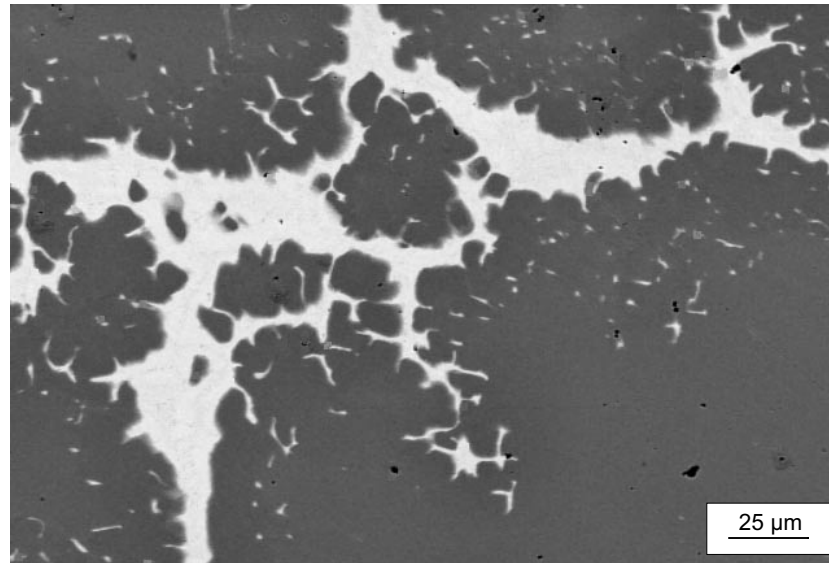


Abbildung 5.5: Gefüge der Legierung Ag78-Bi22 im Rasterelektronenmikroskop.

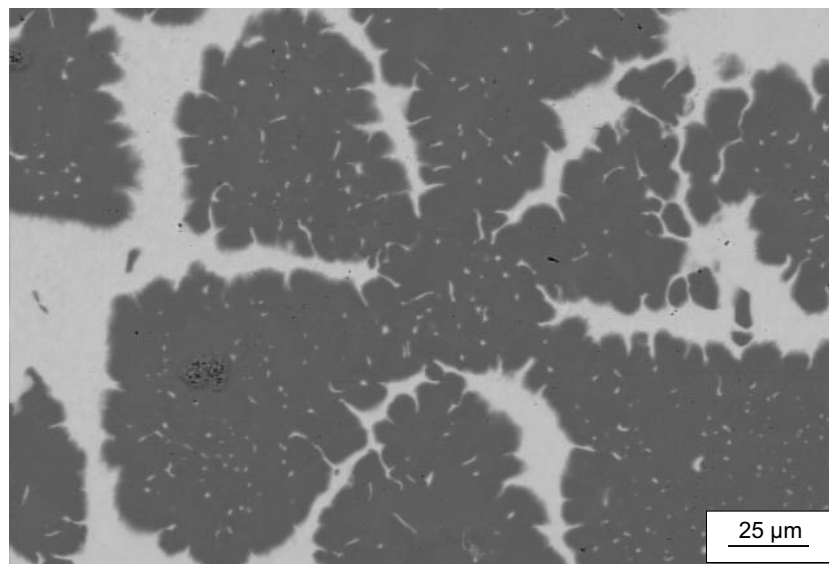


Abbildung 5.6: Gefüge der Legierung Ag49-Bi51 im Rasterelektronenmikroskop.

In der primären Silberphase sind schmale eutektische Bereiche zu erkennen, die durch Kanäle entstehen, die in der geschnittenen Ebene des Schliffbildes keine Verbindung zum äußeren Eutektikum haben. Außerdem sind in beiden Legierungen vereinzelt facettierte Grenzflächen der Silberphase erkennbar. Die Legierung Ag78-Bi22 weist aufgrund ihres höheren Silbergehalts auch einen größeren Anteil an Silberphase auf. Die Kanäle aus Eutektikum reichen zwar in die Silberphase hinein, im Inneren sind jedoch keine eutektischen Bereiche vorhanden (Abb. 5.5). In Ag49-Bi51 sind dagegen auch im Inneren der Silberphase eutektische Bereiche sichtbar (Abb. 5.6).

Der Einfluss der Abkühlrate auf die Erstarrungsmorphologien der Legierung Ag70-Bi30 wird in den Schliffbildern in Abb. 5.7 gezeigt. In den Aufnahmen des Lichtmikroskops erscheint die silberreiche Phase hell- und die eutektische Matrix dunkelgrau. Für alle verwendeten Abkühlraten weisen die Grenzflächen der silberreichen Phase Instabilitäten auf.

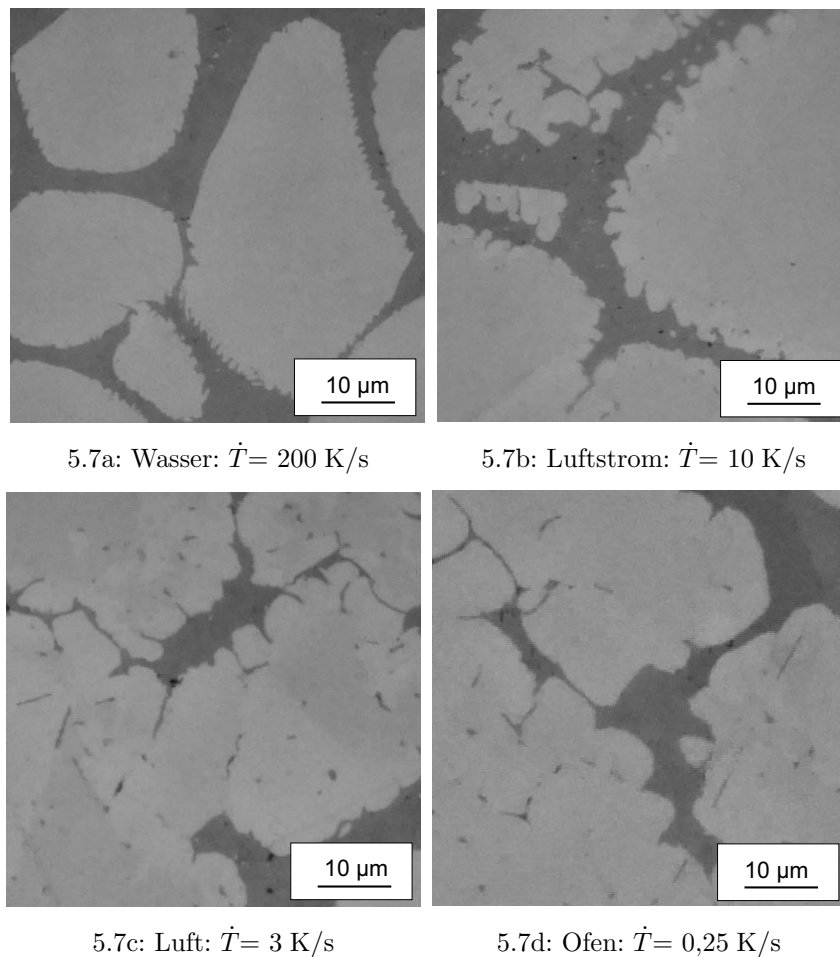


Abbildung 5.7: Änderung der Erstarrungsmorphologie mit der Abkühlrate in Ag70-Bi30.

Die Größe und Tiefe der Zellen ändert sich mit der Erstarrungszeit. Mit zunehmender Erstarrungszeit, d.h. langsamerer Abkühlrate, wird der Abstand der Zellen  $\lambda$  größer und die Zellen reichen tiefer in die Silberphase hinein.

Der Abstand der Zellen wurde mit dem Linienschnittverfahren gemessen. Um Projektionseffekte zu vermeiden, wurden für die Messungen Phasengrenzen ausgewählt, die im Schliffbild eine möglichst große Anzahl paralleler Zellen aufweisen. Der Abstand der Zellen  $\lambda$  wurde mit Hilfe von Gleichung 5.2 aus der Anzahl der geschnittenen Zellen  $n$  und der Linienlänge  $l$  berechnet.

$$\lambda = \frac{n-1}{l} \quad (5.2)$$

Der mittlere Abstand der Zellen wurde für jede Abkühlrate an verschiedenen Orten der Proben ermittelt. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Zellenabstände in Abhängigkeit von der Erstarrungszeit bzw. Abkühlrate sind in Abbildung 5.8 gezeigt. Als Messfehler sind der jeweils größte und kleinste Messwert angegeben.

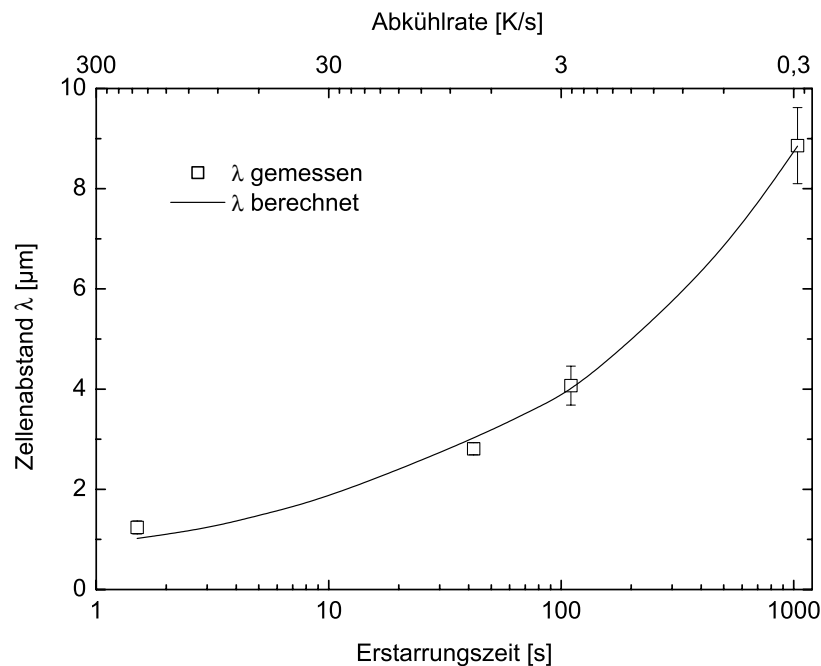


Abbildung 5.8: Abstand der zellulären Instabilitäten in Abhängigkeit von der Erstarrungszeit bzw. Abkühlrate (berechnete Kurve nach Keller (2002)).

## 5.3 Einfluss der rückläufigen Soliduslinie auf die Erstarrungsmorphologie

### 5.3.1 Legierungssysteme mit einer rückläufigen Soliduslinie

Als mögliche Ursache für die Bildung der Instabilitäten wird die rückläufige Soliduslinie im System Bi-Ag gesehen. Rückläufige Soliduslinien gibt es in einer geringen Anzahl von binären Legierungssystemen. Die Besonderheit der rückläufigen Soliduslinien liegt in der maximalen Löslichkeit eines Elements des Legierungssystems im anderen, die oberhalb der eutektischen Temperatur liegt. Beim Abkühlen von silberreichen Legierungen mit einem Bi-Gehalt zwischen 5 Gew.% und 50 Gew.% aus der Schmelze steigt die Löslichkeit im Festkörper bis zur Temperatur der maximalen Löslichkeit. Beim weiteren Abkühlen nimmt sie ab, wobei der Festkörperanteil weiterhin ständig zunimmt, bis bei der eutektischen Temperatur die Legierung vollständig erstarrt ist.

In sehr frühen Arbeiten berechnet van Laar (1908a,b) den Verlauf von Solidus- und Liquiduslinien. Seiner Ansicht nach sind große Mischungswärmen Voraussetzung für eine rückläufige Soliduslinie. Scheil (1942) bestätigte die prinzipielle Möglichkeit eines solchen Verlaufs der Soliduslinie. Da die Löslichkeit in binären Mischkristallen für die Temperaturen  $T=0$  K und  $T=T_m$  null beträgt, muss zwischen diesen Temperaturen ein Löslichkeitsmaximum liegen. Dieses kann seiner Ansicht nach durchaus über der eutektischen Temperatur  $T_E$  liegen, wenn die eutektische Temperatur weit unterhalb der Schmelztemperatur liegt.

Die erste experimentelle Bestimmung des Verlaufs einer rückläufigen Soliduslinie machte Jenkins (1927) im System Cd-Zn. Er schätzte seine Ergebnisse als sehr ungewöhnlich ein und erklärte sie mit der allotropen Umwandlung des Zink. Erst nach der Entdeckung weiterer Legierungssysteme mit ähnlichem Verlauf der Soliduslinie (Cu-Cd, Cu-Tl sowie Tl, Pb und Bi in Ag und Au) durch Raub und Polaczek-Wittek (1942) und Raub und Engel (1946) wurde das Auftreten von rückläufigen Soliduslinien auch ohne allotrope Phasenumwandlungen akzeptiert. Thermodynamische Betrachtungen zur rückläufigen Soliduslinie von Meijering (1948) ergaben als Ursachen die hohe Schmelzentropie und die hohe Mischungsenthalpie und entsprechen damit den Annahmen von van Laar.

Gokcen (1980) zeigte am Beispiel des Legierungssystems Cu-Fe, dass die Temperatur der maximalen Löslichkeit mit der maximalen Krümmung der Liquiduslinie übereinstimmt. Dagegen behauptet Vasil'ev (1979), der Untersuchungen im Legierungssystem Cd-Zn durchführte, dass die Temperatur der maximalen Löslichkeit mit der Temperatur des Wendepunkts der Liquiduslinie zusammenfällt. Aus diesem Zusammenhang

soll sich seiner Meinung nach ein entartetes Monotektikum ergeben, dessen Bildung zu einem Knick in der Soliduslinie führt. Diese Ansicht wird von Gokcen (1980) nicht geteilt. Er geht davon aus, dass Vasil'ev als Ausgangsdaten ein Phasendiagramm benutzte, das keine hohe Genauigkeit aufweist. Er führt zusammenfassend an, dass die Existenz einer rückläufigen Soliduslinie nicht einen Wendepunkt in der Liquiduslinie voraussetzt.

Ackland (1991) kommt in seiner Arbeit zu dem Schluss, dass rückläufige Soliduslinien bei geringen Konzentrationen des gelösten Stoffes, stark endothermen Mischungsenthalpien und einem merklichen Größenunterschied der beiden Atomsorten auftreten. Diese Bedingungen werden erfüllt, wenn eines der benachbarten Halbmetalle (Tl, Bi oder Pb) in Edelmetallen (Au, Ag oder Cu) gelöst wird. Am Beispiel des Legierungssystems Cu-Bi erläutert er, wie Diffusionsmechanismen über vorliegende Leerstellen und Versetzungen zum Auftreten der rückläufigen Soliduslinie führen. Daraus ergibt sich außerdem ein glatter Verlauf der Soliduslinie bei der Temperatur der maximalen Löslichkeit, was den Ergebnissen von Vasil'ev (1979) widerspricht, der einen Knick in der Soliduslinie voraussagte. Die Ansätze von Ackland (1991) erscheinen fragwürdig. Thermodynamische Größen im Gleichgewicht, aus denen sich die Phasendiagramme ableiten, sollten durch kinetische Prozesse nicht beeinflusst werden.

In der Halbleitertechnik führten rückläufige Löslichkeiten in Silizium und Germanium zu Problemen bei der Zugabe von Dotierungselementen. Aus diesem Grund beschäftigte sich McKelvey (1996) mit den thermodynamischen Ursachen des Effektes. Wie bereits in mehreren Arbeiten (Meijering, 1948; Weber, 1983) beschrieben, ist die positive Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  des Systems Voraussetzung für die rückläufige Soliduslinie. Bei hohen Temperaturen überwiegt der Beitrag des Entropieterms  $T\Delta S_m$  gegenüber der Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$ . Die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_m$  ist für alle Konzentrationen negativ und der Verlauf der  $\Delta G_m$ -Kurven gleicht dem Verlauf von  $T\Delta S_m$  (Abb. 5.9a).

Dagegen wird bei tiefen Temperaturen  $T\Delta S_m$  kleiner und der Beitrag von  $\Delta H_m$  überwiegt. Dadurch bildet sich ein Maximum im Verlauf der  $\Delta G_m$ -Kurve, das eine Mischungslücke beschreibt. Bei niedrigen Konzentrationen bilden sich außerdem Minima der freien Mischungsenthalpien  $\Delta G_m$ . Die schematische Darstellung der  $G$ - $X$ -Kurven für verschiedene Temperaturen oberhalb der eutektischen Temperatur in Abbildung 5.9b ermöglicht das Ablesen der Löslichkeiten durch Anlegen der Gleichgewichtstangenten.

Für abnehmende Temperaturen ( $T_1 \rightarrow T_2$ ) ergibt sich zunächst ein Ansteigen der Löslichkeit im Silizium  $X_M^{Si}$ . Bei  $T_2$  ist die maximale Löslichkeit erreicht und beim weiteren Abkühlen von  $T_2$  auf  $T_3$  bildet sich die Mischungslücke aus. Die Löslichkeit

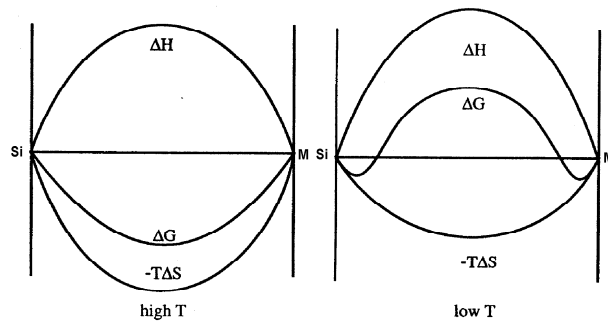
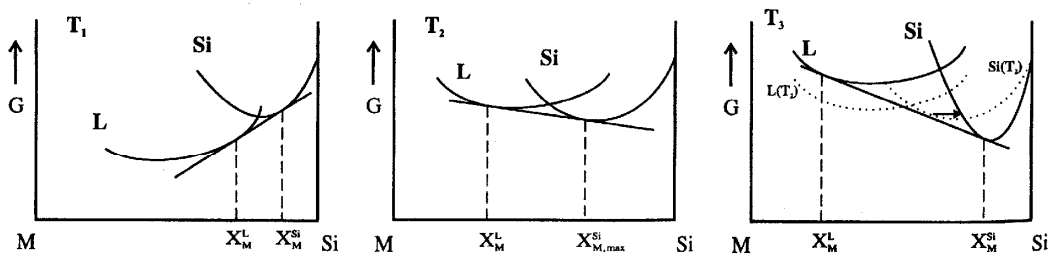

5.9a:  $\Delta G_m$ -Kurven für verschiedene Temperaturen.

5.9b:  $G$ - $X$ -Kurven für verschiedene Temperaturen.

Abbildung 5.9: Herleitung der rückläufigen Löslichkeit nach McKelvey (1996).

verschiebt sich wieder zu niedrigeren Konzentrationen. Nach Ansicht von McKelvey tritt die rückläufige Soliduslinie in Legierungssystemen auf, die eine große Mischungsenthalpie besitzen und so den in Abbildung 5.9a gezeigten Verlauf der freien Mischungsenthalpie aufweisen.

Laut Varamban und Jacob (1998) ist die qualitative Herleitung der rückläufigen Soliduslinie über die Mischungsenthalpien korrekt, aber bereits in Lehrbüchern (z.B. Swalin (1972)) beschrieben. Eine quantitative Beschreibung zur Berechnung der Temperatur der maximalen Löslichkeit verschiedener Dotierelemente in Si aus den Schmelz- und Mischungsenthalpien wurde von Weber (1983) hergeleitet. Varamban und Jacob (1998) entwickelten eine Gleichung analog zu der von Weber, die nach Meinung der Autoren allgemeinere Gültigkeit besitzt.

### 5.3.2 Bildungsmechanismus der komplexen Erstarrungsmorphologie

In Legierungen, die mehr als 2,6 Gew.% Silber enthalten, bildet sich primär bei der Erstarrung eine silberreiche Phase. Während der Erstarrung unter Gleichgewichtsbedingungen folgt die Konzentration des gebildeten Festkörpers der Soliduslinie. Bei einer realen Erstarrung wird beim Abkühlen unterhalb von 528 °C, der Temperatur der maximalen Löslichkeit von Bismut in der Silberphase, eine Übersättigung des bereits erstarrten Silbermischkristalls erzeugt.



Der Abbau der Übersättigung der Silberphase durch Diffusion von Bismutatomen aus dem Festkörper in die Schmelze kommt als alleinige Ursache nicht in Frage, da die Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen zu viel Zeit benötigt. Eine schnellere Möglichkeit zum Abbau der Übersättigung ist ein Umschmelzprozess des bereits erstarrten Silbermischkristalls. Der übersättigte Festkörper schmilzt lokal auf und erstarrt erneut mit der Gleichgewichtskonzentration. Gleichzeitig bildet sich durch die Abkühlung weiter silberreiche Phase. Die Kombination von Umschmelzprozess und Ausscheidung von Silberphase aus der Schmelze führt zur Bildung der zellulären Instabilitäten in der Grenzfläche.

Die Gefügebilder der Legierungen mit unterschiedlichen Konzentrationen bestätigen eindeutig, dass die rückläufige Soliduslinie die Bildung der Instabilitäten verursacht. Im Gefügebild der Legierung Ag78-Bi22 (Abb. 5.5) ist zu erkennen, dass die Kanäle mit Eutektikum zwar weit in die silberreiche Phase hineinreichen, das Innere jedoch frei von eutektischen Bereichen ist. Da die Liquidustemperatur der Legierung oberhalb der Temperatur der maximalen Löslichkeit ( $528\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) liegt, nimmt die Löslichkeit der Silberphase während der Erstarrung erst zu. In frühen Stadien der Erstarrung kommt es nicht zu einer Übersättigung und der Festkörper erstarrt eben. Erst ab  $528\text{ }^{\circ}\text{C}$  beeinflusst die rückläufige Soliduslinie die Erstarrungsmorphologie und die zellulären Strukturen bilden sich an der Grenzfläche zur Schmelze (Abb. 5.10). Der bereits mit ebener Front erstarrte Festkörper wird beim weiteren Abkühlen ebenfalls überhitzt. In ihm erfolgt wegen erschwelter Keimbildung jedoch kein Umschmelzen.

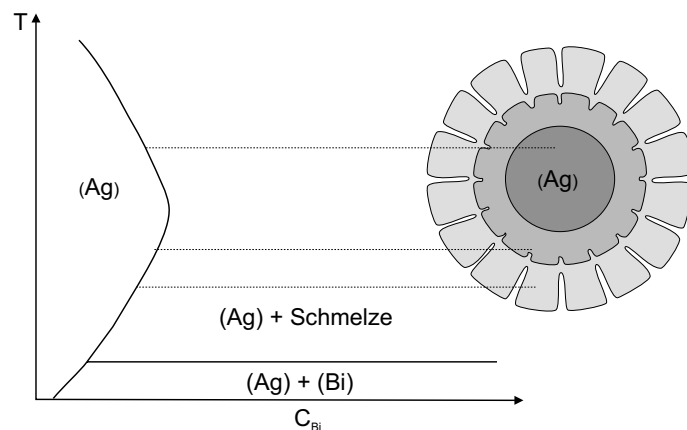


Abbildung 5.10: Übergang der Erstarrung mit ebener Front zur Bildung der zellulären Strukturen.

Die Liquidustemperatur der Legierung Ag49-Bi51 ist  $528\text{ }^{\circ}\text{C}$ , d.h. die Silberphase erstarrt zu Beginn mit der maximalen Löslichkeit für Bismut. Die rückläufige Soliduslinie beeinflusst die Erstarrungsmorphologie während des gesamten Erstarrungsvorgangs.

Daher sind in dieser Legierung eutektische Bereiche auch im Inneren der Silberphase vorhanden (Abb. 5.6).

Auch der Einfluss der verschiedenen Erstarrungsgeschwindigkeiten auf Abstand und Tiefe der Instabilitäten bzw. Kanäle kann mit dem angenommenen Mechanismus erklärt werden. Kleine Abstände der Instabilitäten bzw. geringe Tiefen der Kanäle bilden sich bei hohen Abkühlraten, die nur geringe Zeiten für die Umschmelzprozesse zur Verfügung stellen und umgekehrt.

### 5.3.3 Modell zur Anpassung der Abstände der Instabilitäten

Der experimentell bestimmte Zusammenhang zwischen dem Abstand der Instabilitäten und der Erstarrungszeit kann mit einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und in der Diplomarbeit von Keller (2002) sowie im Anhang im Detail dargestellten Modell beschrieben werden. Das Modell basiert auf dem Vergrößerungsgesetz für Sekundärarmabstände von Beavertstock (1997). Zusätzlich wurde der Einfluss der Löslichkeiten von Festkörper und Schmelze während der Erstarrung berücksichtigt. Die Abstände der Zellen  $\lambda$  lassen sich mit Gleichung 5.3 beschreiben, in welche die Grenzflächen-spannung  $\sigma$ , der Diffusionskoeffizient  $D_l$ , die jeweilige Temperatur, die Erstarrungs-enthalpie  $\Delta H_f$ , die Steigung der Liquiduslinie  $m_l$ , der Verteilungskoeffizient  $k$  und der Festkörperanteil  $f_s$  eingeht.

$$\lambda^2 = \frac{\sigma D_l T}{\Delta H_f c_l (k - 1) m_l} \cdot \frac{4}{(1 - f_s) f_s^2} dt \quad (5.3)$$

Durch die Einführung eines lokalen Festkörperanteils  $f_{sl}$  beschreibt das Modell den Verlauf der Soliduslinie und berücksichtigt dadurch Effekte, die durch eine rückläufige Soliduslinie entstehen.  $f_{sl}$  wird mit Hilfe einer modifizierten Hebelregel ermittelt: Statt der Gesamtkonzentration der Legierung  $c_0$  wird die Bi-Konzentration des gesättigten Ag-Mischkristalls bei der Temperatur der maximalen Löslichkeit  $c_{sm}$  eingesetzt. Der lokale Festphasenanteil ist temperaturabhängig, da die Differenz zwischen der maximalen Löslichkeit  $c_{sm}$  und der momentanen Löslichkeit  $c_s$  während der Erstarrung zunimmt. Diese zunehmende Differenz bedeutet gleichzeitig, dass auch die Triebkraft für die Umschmelzprozesse mit sinkender Temperatur steigt. Der mit Gl. 5.3 berechnete Zusammenhang zwischen dem Abstand der Instabilitäten und der Erstarrungszeit ist in Abb. 5.8 als Linie eingetragen.

### 5.3.4 Einfluss ternärer Elemente auf die Erstarrungsmorphologie

Als Ursache für die Bildung der Instabilitäten in der Grenzfläche der silberreichen Phase in Bi-Ag-Legierungen während der Erstarrung wird eine Übersättigung der bereits erstarrten Silberphase aufgrund der rückläufigen Soliduslinie gesehen. Wenn diese Annahme richtig ist, sollte durch Unterdrückung der rückläufigen Soliduslinie die Bildung der Instabilitäten verhindert werden. Durch Zulegieren ternärer Legierungselemente zu Bi-Ag-Legierungen kann die Löslichkeit von Bismut in der silberreichen Phase reduziert werden. Mit Hilfe von thermodynamischen Rechnungen wurde die Löslichkeit für Bismut im Silbermischkristall in verschiedenen ternären Legierungssystemen ermittelt. Als ternäre Legierungselemente wurden die für Lotlegierungen gebräuchlichen Elemente Antimon, Indium, Kupfer, Zinn und Zink ausgewählt. Durch Zugabe von Indium wurde die Löslichkeit von Bismut in der Silberphase am stärksten reduziert. Das Ergebnis der Gleichgewichtsrechnungen ist in Abbildung 5.11 am Beispiel der Indiumzugabe gezeigt.

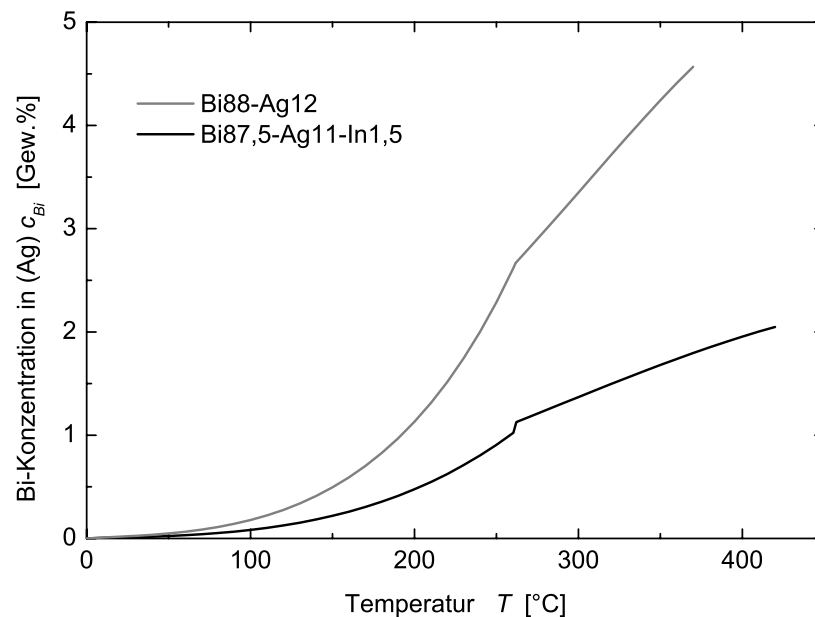


Abbildung 5.11: Löslichkeit von Bismut in der Silberphase von Bi88-Ag12 und Bi87,5-Ag11-In1,5 für verschiedene Temperaturen berechnet mit *ChemSage*.

Der berechnete Löslichkeitsverlauf von Bi88-Ag12 entspricht der Soliduslinie des binären Phasendiagramms (Abb. 5.2). Durch die Zugabe von 1,5 Gew.% Indium wird die Löslichkeit der Silberphase für Bismut bei 350 °C von 4 Gew.% auf unter 2 Gew.% erniedrigt. Zusätzlich ändert sich auch die Steigung des Konzentrationsverlaufs. In der

indiumhaltigen Legierung ist sie deutlich geringer als in der binären Bi-Ag-Legierung, d.h. die rückläufige Soliduslinie konnte zwar nicht unterdrückt werden, ihre Ausprägung wurde aber deutlich reduziert.

Da Indium in den thermodynamischen Rechnungen den stärksten Effekt auf die Löslichkeit von Bismut in der Silberphase zeigte, wurde es als ternäres Legierungselement für die experimentelle Überprüfung der Rechnungen ausgewählt. Die Legierungen Bi88-Ag12 und Bi87,5-Ag11-In1,5 wurden, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, hergestellt und die Gussgefüge der beiden Legierungen im Rasterelektronenmikroskop untersucht und verglichen. In den Rückstreuelektronenbildern erscheint die silberreiche Primärphase dunkel- und das bismutreiche Eutektikum hellgrau. In Bi88-Ag12 zeigen die Grenzflächen der Silberphase erwartungsgemäß Instabilitäten (Abb. 5.12). Dagegen weisen die Grenzflächen in der Legierung Bi87,5-Ag11-In1,5 (Abb. 5.13) keine Instabilitäten mehr auf. Sie sind eben und häufig facettiert. Obwohl die rückläufige Soliduslinie nicht vollständig unterdrückt werden konnte, bilden sich keine Instabilitäten in den Grenzflächen mehr. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass zum einen die treibende Kraft deutlich reduziert wurde und zum anderen die in den Umschmelzprozessen umgesetzte Menge an Material nur noch sehr gering ist. Trotz der Reduzierung der Löslichkeit durch die Zugabe von Indium erstarrt die Silberphase mit facettierten Grenzflächen. Weitere Untersuchungen zur Facettierung der silberreichen Phase in Bi-Ag-Legierungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

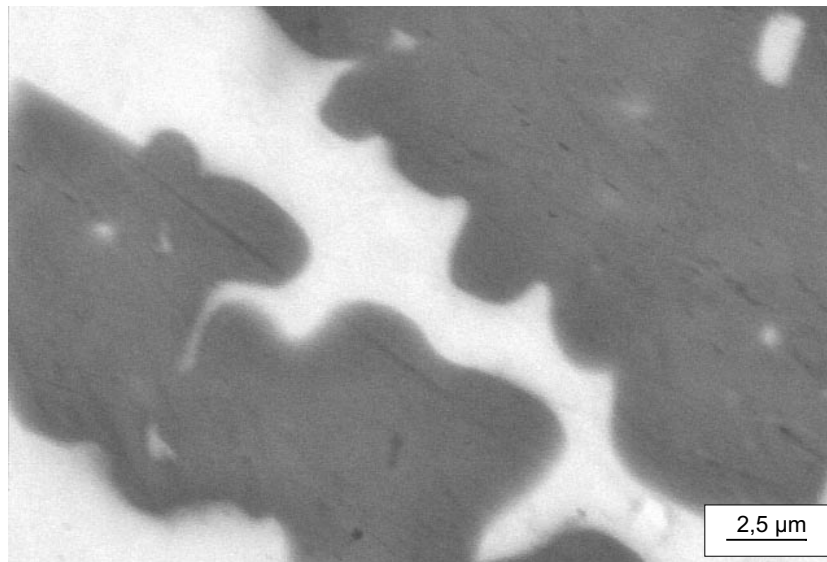


Abbildung 5.12: Gussgefüge der Legierung Bi88-Ag12 im Rasterelektronenmikroskop.

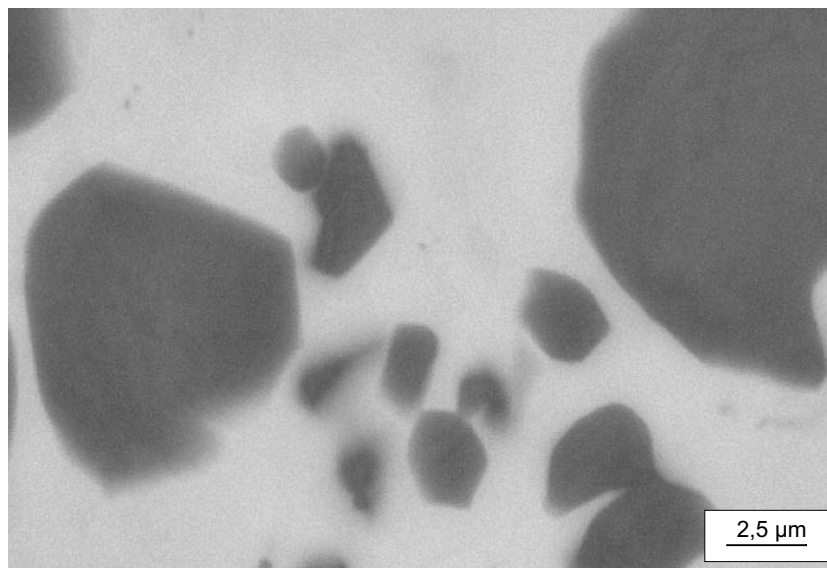


Abbildung 5.13: Gussgefüge der Legierung Bi87,5-Ag11-In1,5 im Rasterelektronenmikroskop.

## 6 Zusammenfassung

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zur Entwicklung bleifreier Legierungen, die hochbleihaltige Lote in der Elektronik ersetzen, zu leisten. Durch Recherche in der Literatur, Abschätzungen von Schmelztemperaturen, Extrapolation von bekannten Phasendiagrammen und thermodynamische Rechnungen wurden ca. 100 mögliche Legierungen zusammengestellt, die aufgrund ihrer Schmelzbereiche als Lotwerkstoff in Frage kommen und als Ausgangsbasis für die experimentelle Legierungsentwicklung dienten.

Mehr als 50 Legierungen auf Al-, Ag-, Mg-, Sn-, Zn- und Bi-Basis wurden erschmolzen. Die vorhergesagten Schmelzbereiche wurden durch DSC-Messungen überprüft. 33 Legierungen wurden für eine Untersuchung ihres Verformungsverhaltens durch Stauchversuche ausgesucht. Anhand eines Vergleichs der im Stauchversuch ermittelten Fließkurven mit der Fließkurve einer Referenzlegierung wurden Legierungen mit einer ausreichenden Verformbarkeit zur Drahtherstellung durch Strangpressen ausgewählt. 10 Legierungen auf der Basis von Zink oder Bismut konnten zu dünnem Draht stranggepresst werden. Durch Benetzungstests auf verschiedenen in der Elektronik verwendeten Substratmaterialien und Untersuchungen von Lotverbindungen im Ultraschallmikroskop wurden die Benetzungseigenschaften der verbliebenen Legierungen überprüft. Oxidation verhinderte die Benetzung der Substrate durch die Legierungen auf Zn-Basis. Die verbleibenden Lotverbindungen aus den verschiedenen Bi-Legierungen wurden thermischer Ermüdungsbelastung ausgesetzt und anschließend im Ultraschallmikroskop auf Ermüdungsrisse untersucht. In Bi<sub>97,4</sub>-Ag<sub>2,6</sub> wurde der geringste Anteil an geschädigtem Material detektiert. Dadurch konnte die eutektische Legierung Bi<sub>97,4</sub>-Ag<sub>2,6</sub> als potentielle bleifreie Lotlegierung identifiziert werden. Durch Steigerung des Silbergehalts bis zu 12 Gew.% und Zugabe weiterer Legierungselemente in geringen Mengen wurden die Eigenschaften entsprechend dem komplexen Anforderungsprofil für den Einsatz als Lotlegierung in der Elektronik optimiert. Die in der Literatur bekannte Lücke im Schmelzbereich zwischen Hartloten und Weichloten, die durch das Verbot von bleihaltigen Loten noch größer geworden ist, wird durch die Bi-Ag-Lote wieder verkleinert. Legierungen auf der Basis von

eutektischem Bi-Ag sind als bleifreie Lotlegierung für die Befestigung der Si-Chips in elektronischen Bauelementen so erfolgversprechend, dass ein Patent angemeldet wurde.

Neben dem technologischen Beitrag zur Entwicklung bleifreier Lotlegierungen als Alternative zu den bisher in der Elektronik verwendeten hochbleihaltigen Lotlegierungen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch wissenschaftliche Beiträge in zwei verschiedenen Gebieten geleistet:

Zum einen wurde eine verzögerte Versprödung bei der Lagerung des Drahtes aus Zn93-Al6-Ga1 beobachtet. Die Bildung von intermetallischen Phasen sowie von Karbiden oder Oxiden konnten als Ursache für die Versprödung durch Gefüge- und röntgenographische Untersuchungen ausgeschlossen werden. In Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und Photoelektronenspektroskopie wurden Veränderungen in der Morphologie der Bruchflächen und eine starke Anreicherung von Gallium in der Bruchfläche festgestellt. Thermodynamische Rechnungen zeigten, dass beim Abkühlen der Legierung eine Übersättigung des Zn-Mischkristalls an Gallium entsteht. Während des Strangpressens des Drahtes bei hohen Temperaturen ist die Löslichkeit der Legierung für Gallium hoch. Beim Abkühlen des Drahtes nimmt die Löslichkeit ab, und es entsteht eine Übersättigung des Zn-Mischkristalls, die dann durch Diffusion der Galliumatome in die Korngrenze abgebaut wird. Das Gallium schwächt die Bindungskräfte in der Korngrenze und führt so zur Versprödung der Legierung. Der niedrige Diffusionskoeffizient von Gallium im Al-Mischkristall verhindert, dass sich die Ga-Phase trotz der hohen Löslichkeit wieder im Al-Mischkristall löst und so die Versprödung wieder reduziert. Die Kinetik dieses Mechanismus konnte mit vereinfachter Geometrie quantitativ beschrieben werden. Der berechnete Zeitrahmen zum Abbau der Übersättigung stimmt in seiner Größenordnung gut mit der beobachteten Versprödung überein.

Des weiteren sind im Erstarrungsgefüge der Bi-Ag-Legierungen Instabilitäten sichtbar, die in vorangegangenen Arbeiten in der Literatur zwar beobachtet, bezüglich der Ursache ihrer Bildung aber nicht untersucht wurden. Binäre Bi-Ag-Legierungen mit verschiedenen Zusammensetzungen wurden in Erstarrungsexperimenten mit unterschiedlichen Abkühlraten erstarrt. Die Bildung der Instabilitäten in den Grenzflächen der primär erstarrenden silberreichen Phase wurde im Licht- und Rasterelektronenmikroskop untersucht und die Abmessungen der zellulären Strukturen quantifiziert. Ursache und Mechanismus für die Bildung der Instabilitäten in Bi-Ag-Legierungen konnten geklärt werden: Die rückläufige Soliduslinie in diesem Legierungssystem führt

zu einer Übersättigung der bereits erstarrten Silberphase während der Erstarrung. Diese Übersättigung wird durch lokale Umschmelzprozesse abgebaut, durch welche die Instabilitäten entstehen. Die Zugabe ternärer Legierungselemente, welche die rückläufige Soliduslinie unterdrücken, verhindert die Bildung der Instabilitäten. Der eindeutig gefundene Zusammenhang zwischen den Instabilitäten der Grenzflächen in der Erstarrungsmorphologie und der rückläufigen Soliduslinie in diesem System wie auch in anderen Legierungssystemen wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal aufgezeigt.



# A Modellbildung zur Beschreibung der Instabilitäten in Bi-Ag-Legierungen

## A.1 Grenzflächenkontrollierte Vergrößerung

Der Zusammenhang von Zellengröße und Erstarrungszeit wurde rechnerisch an ein Vergrößerungsgesetz für Sekundärarmabstände von Dendriten nach Beavertock (1997) angepasst. Das Modell wurde ursprünglich für Multikomponentenlegierungen unter vereinfachten Annahmen entwickelt und wird im folgenden auf binäre Systeme bezogen. Die Herleitung des Vergrößerungsgesetzes wird im folgenden Absatz nachvollzogen.

Die Abstände der Dendritenarme betragen nur einige  $\mu\text{m}$ . Deshalb muss der Einfluss der Krümmung  $K$  auf die Temperatur nach der Gibbs-Thompson-Beziehung berücksichtigt werden.

$$dT = K \frac{\sigma T}{\Delta H_f} \quad (\text{A.1})$$

Bei der Vergrößerung stellt die Grenzflächenenergie die Triebkraft des Prozesses dar. Während der Abkühlung ergibt sich die Konzentration/Zeit-Beziehung aus dem Verlauf der Liquiduslinie.

$$dT = m_l dc_l \quad (\text{A.2})$$

Gleichsetzen von A.1 und A.2 und Einsetzen von

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{2\lambda f_s} \quad (\text{A.3})$$

liefert den Ausdruck

$$dc_l = \frac{\sigma T}{m_l \Delta H_f R}. \quad (\text{A.4})$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Zellen wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$v = \frac{1}{2} f_s \frac{d\lambda}{dt} \quad (\text{A.5})$$

Der Konzentrationsgradient in der Schmelze hat den Verlauf

$$G = \frac{dc_l}{(1 - f_s)\lambda} \quad (\text{A.6})$$

und kann mit Gleichung A.5 in die Massenbilanz in Gleichung A.7 eingesetzt werden.

$$D_l G = (k - 1)c_l v \quad (\text{A.7})$$

Aus Einsetzen von A.5 und A.6 in A.7 ergibt sich nach Umformung folgender Ausdruck für den Dendritenarmabstand:

$$\lambda^2 = \underbrace{\frac{\sigma D_l T}{\Delta H_f c_l (k - 1) m_l}}_M \cdot \underbrace{\frac{4}{f_s^2 (1 - f_s)}}_B \cdot dt \quad (\text{A.8})$$

$\lambda^2$  wurde in Temperaturintervallen von 5 K zwischen der Haltetemperatur  $T_H$  und der eutektischen Temperatur  $T_E$  berechnet und die einzelnen Werte aufsummiert. Das Zeitintervall  $dt$  innerhalb eines Temperaturintervalles wurde für jedes Experiment einzeln aus den aufgezeichneten Temperaturdaten bestimmt. Die Abkühlkurve der in Wasser abgeschreckten Proben wurde linearisiert. Der Diffusionskoeffizient  $D_l$  in der Schmelze wurde für jedes Temperaturintervall nach der Formel

$$D_l = 10^{-4} \cdot e^{\frac{-8200}{T}} \quad (\text{A.9})$$

berechnet. Die Oberflächenenergie wurde zu  $0,14 \text{ J/m}^2$  angenommen. Die Erstarrungsenthalpie  $\Delta H_f$  wurde entsprechend den Legierungsanteilen 70 Gew% Ag-30 Gew% Bi aus den Elementarwerten ( $\Delta H_f(\text{Ag}) = 105 \text{ J/g}$ ,  $\Delta H_f(\text{Bi}) = 54,4 \text{ J/g}$ ) zu  $9,31 \cdot 10^8 \text{ J/m}^3$  bestimmt. Alle anderen Werte (Liquidussteigung  $m_l$ , Schmelzkonzentration  $c_l$ , Verteilungskoeffizient  $k$ ) wurden aus dem Phasendiagramm abgelesen.

Aus der Gleichung von Beaverstock wurde der vom Festkörperanteil abhängige Geometriefaktor B entfernt und stattdessen ein unabhängiger Geometriefaktor  $G^{-1}$  zur Anpassung an die gemessenen Zellenabstände eingeführt. Der Geometriefaktor wird verwendet, da in der zweidimensionalen Betrachtung von Beaverstock die wahre Form eines Dendriten nicht ausreichend wiedergegeben wird. Beaverstock nahm in seiner Gleichung den Festkörperanteil zu 50 % an, da sich in diesem Fall realistisch berechnete Werte ergaben.

Unter der Annahme, dass die Zellenbildung durch die rückläufige Soliduslinie hervorgerufen wird, erfolgt die Berechnung des Zellenabstands für  $T_H = 583 \text{ °C}$  nur zwischen der Temperatur der maximalen Löslichkeit ( $528 \text{ °C}$ ) und der eutektischen Tempera-

tur. Die Erstarrungszeiten zur Zellenbildung sind für  $T_H = 583\text{ °C}$  also geringer als die gesamte Erstarrungszeit (vgl. Zeiten in Tabelle A.1).

Der Geometriefaktor  $G$  zur Anpassung an die gemessenen Werte wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zwischen berechneten und gemessenen Abständen ( $\lambda_c$  und  $\lambda_m$ ) zu 0,5960 bestimmt ( $\chi^2 = 0,512$ ). Die Ergebnisse der numerischen Berechnung des Zellenabstands sind in Tabelle A.1 dargestellt. Die Erstarrungszeit im Temperaturbereich mit rückläufiger Löslichkeit wird im folgenden mit  $\Delta t_s$  abgekürzt.

Tabelle A.1: Vergleich der gemessenen Zellenabstände  $\lambda_m$  und der unter Annahme grenzflächenkontrollierter Vergrößerung berechneten Zellenabstände  $\lambda_c$

	$T_H = 528\text{ °C}$				
$\Delta t_s$ [s]	1,5	5	42	110	1039
$\lambda_c$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,96	1,38	2,95	3,74	8,29
$\lambda_m$ [ $\mu\text{m}$ ]	1,24	1,85	2,81	4,07	8,86

## A.2 Berücksichtigung der rückläufigen Soliduslinie

Die Minimierung der Grenzflächenenergie wirkt bei der Vergrößerung als Triebkraft des Prozesses. Im System Ag-Bi wird das Erstarrungsverhalten des Ag-Mischkristalls durch die rückläufige Soliduslinie bestimmt, die zu einer instabilen Grenzfläche führt. Der Einfluss der rückläufigen Löslichkeit geht nun zusätzlich in das Modell ein.

Bei der Anpassung an das Vergrößerungsgesetz wurden die Werte aus dem Phasendiagramm für Temperaturintervalle von 5 K abgelesen. Bei der Entwicklung des eigenen Modells wurden die Solidus- und Liquiduslinie des Ag-Mischkristalls im Phasendiagramm mit einem Polynom dritten Grades analytisch angepasst. Die Ergebnisse dieser Anpassung zeigt Abbildung A.1. Die Steigung der Liquiduslinie kann in diesem Fall einfach durch mathematische Ableitung der Liquiduslinie berechnet werden.

$$\lambda^2 = \frac{\sigma D_l T}{\Delta H_f c_l (k-1) m_l} \cdot \frac{4}{(1-f_s) f_s^2} dt \quad (\text{A.10})$$

Die zur Berechnung der Abstände verwendete Gleichung A.10 entspricht der ursprünglichen Gleichung von Beavertock (1997) inklusive des  $f_s$ -Terms. Zusätzlich zur Grenzflächenenergie stellt die Übersättigung des Festkörpers durch die rückläufige Soliduslinie eine weitere Triebkraft des Prozesses dar. Der  $f_s$ -Term dient nicht wie bei Beavertock als Geometriefaktor, sondern wird im Folgenden die Form der Soliduslinie

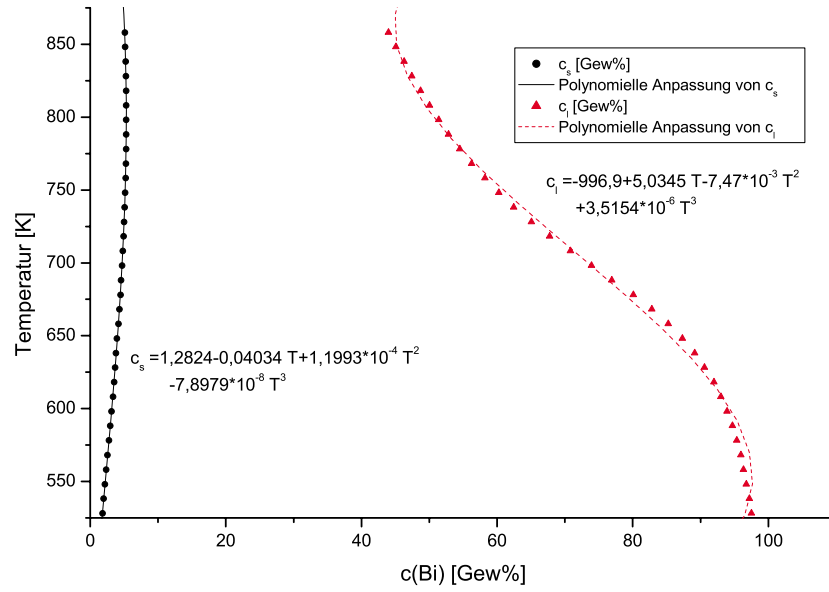


Abbildung A.1: Analytische Anpassung der Solidus- und Liquiduslinie des Silbermischkristalls aus dem Phasendiagramm

berücksichtigen. Die Daten aus dem Phasendiagramm werden aus den Polynomfunktionen in Abbildung A.1 für jedes Temperaturintervall berechnet. Es wird angenommen, dass die Zellen beim Konzentrationsabbau des übersättigten Mischkristalls erzeugt werden. Der Abbau der Übersättigung erfolgt durch lokales Umschmelzen des Ag-Mischkristalls, wodurch die Zellen entstehen.

### Temperaturabhängiger lokaler Festkörperanteil

Zur Berücksichtigung des lokalen Umschmelzvorgangs wird statt des globalen Festphasenanteils  $f_s$  ein lokaler Festphasenanteil  $f_{sl}$  eingeführt. Auch  $f_{sl}$  berechnet sich nach der Hebelregel aus dem Phasendiagramm. Als Gesamtkonzentration  $c_0$  wird aber der Bismutgehalt des gesättigten Silbermischkristalls bei der Temperatur der maximalen Löslichkeit  $c_{sm}$  eingesetzt.

$$f_{sl} = \frac{c_l - c_{sm}}{c_l - c_s} \quad (\text{A.11})$$

Bei der Temperatur der maximalen Löslichkeit ergibt sich demnach ein  $f_{sl}$  von 100 %. Mit abnehmender Temperatur sinkt auch  $f_{sl}$ , bis bei der eutektischen Temperatur ein Wert von 96,5 % erreicht wird.

Da der Term  $(f_s^2(1 - f_s))^{-1}$  für  $f_s \rightarrow 1 = \infty$  wird und somit der Zellenabstand  $\lambda$  ebenfalls gegen  $\infty$  geht, beginnt die Berechnung des Zellenabstands nach Gleichung

A.10 erst ab  $T \leq 500$  °C. Bei 500 °C nimmt  $(f_s^2(1 - f_s))^{-1}$  einen Wert um 1000 an.

Die Anpassung an die gemessenen Werte durch den Geometriefaktor erfolgte wie bei der Annahme grenzflächenkontrollierter Vergrößerung durch die Ermittlung der kleinsten Fehlerquadrate. Der Geometriefaktor beträgt 726,16 bei einem  $\chi^2$ -Fehler von 0,408. Die mit diesem Gesetz berechneten Werte sind in Tabelle A.2 angegeben.

Tabelle A.2: Vergleich der gemessenen Zellenabstände  $\lambda_m$  und der unter Annahme eines temperaturabhängigen lokalen Festkörperanteils berechneten Zellenabstände  $\lambda_c$

	$T_H = 528$ °C				
$\Delta t_s$ [s]	1,5	5	42	110	1039
$\lambda_c$ [ $\mu\text{m}$ ]	1,02	1,48	3,16	3,96	8,85
$\lambda_m$ [ $\mu\text{m}$ ]	1,24	1,85	2,81	4,07	8,86

### Konstanter lokaler Festkörperanteil

Durch die Wahl eines konstanten  $c_0$  bei der Bestimmung des lokalen Festkörperanteils in Gleichung A.11 wird die Annahme getroffen, dass der Ag-Mischkristall beim Abkühlen unter die Temperatur der maximalen Löslichkeit übersättigt bleibt. Treten die Umschmelzprozesse über einen langen Zeitraum auf, so reicht die Schmelze tiefer in den Ag-Mischkristall hinein. Dadurch werden die Diffusionswege für die Bi-Atome kürzer, und es ist eine geringere Übersättigung zu erwarten.

Um zu berücksichtigen, dass sich die Konzentration der silberreichen Phase während der Erstarrung ändert, wurde der lokale Festkörperanteil  $f_{sl}$  unabhängig von der Temperatur zu 99,9 % angenommen. Die Berechnung der Zellenabstände und die Anpassung an die gemessenen Werte erfolgte wie in den vorherigen Fällen ( $G=166,59$ ;  $\chi^2=0,421$ ).

Tabelle A.3: Vergleich der gemessenen Zellenabstände  $\lambda_m$  und der unter Annahme eines konstanten lokalen Festkörperanteils berechneten Zellenabstände  $\lambda_c$

	$T_H = 528$ °C				
$\Delta t_s$ [s]	1,5	5	42	110	1039
$\lambda_c$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,98	1,41	2,98	3,86	8,47
$\lambda_m$ [ $\mu\text{m}$ ]	1,24	1,85	2,81	4,07	8,86

# Literaturverzeichnis

- ABTEW, M.; SELVADURAY, G.: Lead-Free Solders in Microelectronics. *Mater. Sci. Eng. R* 5-6 (2000), 95–141
- ACKLAND, G.J.: A Dynamic Mechanism for Retrograde Solubility. *Phil. Mag. Lett.* 64 (1991), 15–19
- ADOLPHI, B.: Bleifrei Lote - und was nun? *Verbindungstechnik in der Elektronik* 11 (1999), 238–245
- AKOPYAN, R.A.; MAMEDOVA, S.K.; KERIMOV, B.R.: Investigation of the Retrograde Solidus Curves in the Ag-Pb and Ag-Bi Systems. *Sov. Non Ferrous Met. Res.* 11 (1983), 476–480
- ALLENBY, B.R.; CICCARELLI, J.P.; ARTAKI, I.; FISHER, J.R.; SCHOENTHALER, D.; CARROLL, T.A.; LYONS, A.M.; DAHRINGER, D.W.; DEGANI, Y.; GRADEL, T.E.; PLEWES, J.T.; FREUND, R.S.; GHERMAN, C.; SOLOMON, H.; MELTON, C.; MUNIE, G.C.; SOCOLOWSKI, N.: An Assessment of the Use of Lead in Electronic Assembly. In: BARTON, M. (Hrsg.): *Proceedings of the Surface Mount International Conference*. Edina, MN: Surface Mount Technology Association, 1992, 128–164
- ARSALANE, S.; LAMBRACHT, P.; RETTENMAYR, M.; TSCHUDIN, C.: Bleifreies Lötmedium. *EP Patent 01810612.0* (2001)
- BARNES, R.S.; REDDINS, G.B.; COTTRELL, A.H.: The Observation of Vacancy Sources in Metals. *Phil. Mag.* 3 (1958), 97–102
- BEAVERSTOCK, R.C.: Secondary Dendrite Arm Coarsening and Microsegregation in Multicomponent Alloys. In: BEECH, J.; JONES, H. (Hrsg.): *Solidification Processing 1997: Proceedings of the 4th Decennial International Conference on Solidification Processing*. Sheffield: Dep. of Engineering Materials, Univ. of Sheffield, 1997, 321–324

- BRIANT, C.L.; MESSMER, R.P.: An Electronic Model for the Effect of Alloying Elements on the Phosphorus Induced Grain Boundary Embrittlement of Steel. *Acta Metall.* 30 (1982), 1811–1818
- BRIANT, C.L.; MESSMER, R.P.: A Study of Surface Segregation in Austenitic Stainless-Steels - Factors that Control this Segregation, its Relation to Grain-Boundary Segregation and its Usefulness for Interpreting Intergranular Corrosion Data. *Surf. Interface Anal.* 13 (1988), 209–218
- BRIGGS, D.; SEAH, M.P. (Hrsg.): *Practical Surface Analysis*, Chichester: Wiley, 1990
- BRODERICK, S.T.; EHRET, W.F.: An X-Ray Study of the Alloys of Silver with Bismuth, Antimony and Arsenic. *J. Phys. Chem.* 35 (1931), 2627–2636
- BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TELLER, E.J.: On a Theory of the Van Der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940), 1723–1732
- CAHN, R.W.; HAASEN, P. (Hrsg.): *Physical Metallurgy*, 4th Edition. Amsterdam: Elsevier Science, 1996
- CHADA, S.; HERMANN, A.C.; LAUB, W.; FOURNELLE, R.A.; SHANGGUAN, D.; ACHARI, A.: Microstructural Investigation of Sn-Ag and Sn-Pb Solder Joints. *Solder. Surf. Mt. Tech.* 26 (1997), 9–21
- CIANELLI, A.K.; FENG, H.C.; UCISIK, A.H.; MCMAHON, C.J.: Temper Embrittlement of Ni-Cr Steel by Sn. *Metall. Trans.* 8A (1977), 1059–1061
- COAD, B.C.: Low Melting Point Composite Materials Useful for Brazing, Soldering or the Like. *U.S. Patent 3 382 054* (1968)
- CORBIN, J.S.: Finite Element Analysis for Solder Ball Connect (SBC) Structural Design Optimization. *IBM J. Res. Develop.* 37 (1993), 585–596
- CRANK, J. (Hrsg.): *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Edition. Oxford: Clarendon Press, 1975
- DARVEAUX, R.; TURLIK, I.: Shear Deformation of Indium Solder Joints. In: *Proceedings of the 2nd Intersociety Conference on Thermal Phenomena in Electronic Systems*. New York, NY: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1990, 40–52
- DAVIS, J. R. (Hrsg.): *Metals Handbook, Vol. 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, 2nd Edition. Materials Park, OH: ASM International, 1979

- DINDA, S.; WARKE, W.R.: The Effect of Grain Boundary Segregation on Liquid Metal Induced Embrittlement of Steel. *Mat. Sci. Eng.* 24 (1976), 199–208
- ERHART, H.; GRABKE, H.J.: Equilibrium Segregation of Phosphorus at Grain Boundaries of Fe-P, Fe-C-P, Fe-Cr-P, and Fe-Cr-C-P Alloys. *Met. Sci.* 15 (1981), 401–408
- FELTON, L.F.; RAEDER, C.H.; HAVASY, C.K.; KNORR, D.B.: Pb-Free Soldering Alternatives for Fine Pitched Electronics Packaging. In: LAU, J. (Hrsg.): *Proceedings of the IEEE-CHMT International Electronic Manufacturing Technology Symposium*. New York, NY: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1992, 300–304
- FINCH, R.G.: Gold in Thick Film Microelectronics. *Gold Bull.* 5 (1972), 26–30
- FREAR, D.R.; JANG, J.W.; LIN, J.K.; ZHANG, C.: Pb-Free Solders for Flip-Chip Interconnects. *J. Met.* (2001), 28–38
- FREAR, D.R.; VIANCO, P.T.: Intermetallic Growth Behaviour of Low and High Melting Temperature Solder Alloys. *Metall. Trans.* 25A (1994), 1509–1523
- FREER GOLDSTEIN, J.L.; MORRIS, J.W.: Microstructure and Creep of Eutectic In/Sn on Cu and Ni Substrates. *J. Electron. Mater.* 21 (1992), 647–652
- GAS, P.; GUTTMANN, M.; BERNARDINI, J.: The Interactive Co-Segregation of Sb and Ni at the Grain Boundaries of Ultra-High Purity Fe-Based Alloys. *Acta Metall.* 30 (1982), 1309–1316
- GAYLE, F.W.; BECKA, G.; BADGETT, J.; WHITTEN, G.; PAN, T.-Y.; GRUSD, A.: High Temperature Lead-Free Solder for Microelectronics. *J. Met.* 53 (2001), 17–21
- GLAZER, J.: Metallurgy of Low Temperature Pb-Free Solders for Electronic Assembly. *Int. Mater. Rev.* 40 (1995), 65–93
- GOGGIN, W.R.; MOBERLY, J.W.: Direct Observation of the Liquid Metal Embrittlement of Aluminium by Gallium. *Quart. Am. Soc. Met.* 59 (1966), 315–323
- GOKCEN, N.A.: Retrograde Solubility in Binary Systems. *Scr. Metall.* 14 (1980), 1185–1187
- GORDON, P.; AN, H.H.: The Mechanism of Crack Initiation and Crack Propagation in Metal-Induced Embrittlement of Metals. *Metall. Trans.* 13A (1982), 457–472



- GRIFFITH, A.A.: The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Phil. Trans. R. Soc. A* 221 (1920), 163–198
- GRUSD, A.: Lead Free Solders in Electronics. In: *Proceedings of the Surface Mount International Conference*. Edina, MN: Surface Mount Technology Association, 1998, 648–661
- GRUSD, A.: Integrity of Solder Joints from Pb-Free Solder Paste. In: *Proceedings of the Technical Program: NEPCON West '99*. Norwalk, CT: Reed Exhibition Companies, 1999, 212–221
- GRUSD, A.; JORGENSEN, C.: Lead-Free Alloys: Fitting the Square Peg in the Square Hole. *CircuitTree* 12 (1999), 4–6
- GUO, Z.; SPRECHER, A.F.; CONRAD, H.; KIM, M.: Monotonic Properties and Low-Cycle Fatigue of Several Soft Solder Alloy Systems. In: SINGH, P. (Hrsg.): *Materials Developments in Microelectronic Packaging: Performance and Reliability: Proceedings of the Fourth Electronic Materials and Processing Congress*. Materials Park, OH: ASM International, 1991, 155–162
- GUTTMANN, M.: Equilibrium Segregation in a Ternary Solution: A Model for Temper Embrittlement. *Surf. Sci.* 53 (1975), 213–227
- HAMPSHIRE, W.B.: The Search for Lead-Free Solders. In: BARTON, M. (Hrsg.): *Proceedings of the Surface Mount International Conference*. Edina, MN: Surface Mount Technology Association, 1992, 729–736
- HANSEN, M. (Hrsg.): *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Edition. New York, NY: McGraw-Hill, 1958
- HARRIS, P.G.; CHAGGAR, K.S.: The Role of Intermetallic Compounds in Lead-Free Soldering. *Solder. Surf. Mt. Tech.* 10 (1998), 38–52
- HATTORI, H.; KUWAGATA, M.: Contact Structure for a Semiconductor Substrate on a Mounting Body. *U.S. Patent 4 480 261* (1984)
- HERNANDEZ, C.L.; VIANCO, P.T.; REJENT, J.A.: Effect of Interface Microstructure on the Mechanical Properties of Pb-Free Hybrid Microcircuit Solder Joints. In: *Proceedings of the Technical Program: IPC/SMTA Electronics Assembly Expo 1998*. Edina, MN: Surface Mount Technology Association, 1998, S19–2–1 – S19–2–8
- HEYN, E.: Internal Strains in Cold-Wrought Metals, and Some Troubles Caused Thereby. *J. Inst. Met.* 12 (1914), 3–37

- HIRTH, J.P.; RICE, J.R.: On the Thermodynamics of Adsorption at Interfaces as it Influences Decohesion. *Metall. Trans.* 11A (1980), 1501–1511
- HONDROS, E.D.; SEAH, M.P.; HOFMANN, S.; LEJCEK, P.: Interfacial and Surface Microchemistry. In: CAHN, R.W.; HAASEN, P. (Hrsg.): *Physical Metallurgy*. 4th Edition. Amsterdam: Elsevier Science, 1996, 1201–1289
- HOSKING, F.M.; VIANCO, P.T.; HERNANDEZ, C.L.; REJENT, J.A.: Wetting Behaviour of Alternative Solder Alloys. In: BARTON, M. (Hrsg.): *Proceedings of the Surface Mount International Conference*. Edina, MN: Surface Mount International Association, 1993, 476–483
- HUMPSTON, G.; JACOBSEN, D.M. (Hrsg.): *Principles of Soldering and Brazing*, Materials Park, OH: ASM International, 1993
- HWANG, J.S.; VARGAS, R.M.: Solder Joint Reliability - Can Solder Creep? *Solder. Surf. Mt. Tech.* 2 (1990), 38–45
- ILLGEN, L.; MÜHLBACH, H.; LÖSER, W.; LINDENKREUZ, H.-G.; ALIUS, E.; RÜHLICKE, D.; MÜLLER, M.: Preparation of Ductile Al-Ge Soldering Foils by PFC Technique. *Mater. Sci. Eng.* A133 (1991), 738–741
- JACKSON, K.A.: Liquid Metals and Solidification. In: DOREMUS, R.H. (Hrsg.): *Growth and Perfection of Crystals: Proceedings of an International Conference on Crystal Growth*. New York, NY: Wiley, 1958, 319–323
- JACKSON, K.A.: On the Theory of Crystal Growth: Growth of Small Crystals Using Periodic Boundary Conditions. *J. Crystal Growth* 3/4 (1968), 507–517
- JENKINS, C.H.M.: The Constitution and the Physical Properties of the Alloys of Cadmium and Zinc. *J. Inst. Met.* 36 (1927), 63–97
- KABBASIS, H.; RUTTER, J.W.; WINEGARD, W.C.: Phase Relationships in Bi-In-Sn Alloy Systems. *Mat. Sci. Tech.* 2 (1986), 985–988
- KANG, S.K.; SARKHEL, A.K.: Lead (Pb)-Free Solders for Electronic Packaging. *J. Electron. Mater.* 23 (1994), 701–707
- KARAKAYA, I.; THOMPSON, W.T.: The Ag-Bi (Silver-Bismuth) System. *J. Phase Equilib.* 14 (1993), 525–530

- KARGOL, J.A.; ALBRIGHT, D.L.: The Effect of Relative Crystal Orientation on the Liquid Metal Induced Grain Boundary Fracture of Aluminium Bicrystals. *Metall. Trans.* 8A (1977), 27–34
- KARIYA, Y.; WILLIAMS, N.; GAGG, C.; PLUMBRIDGE, W.: Tin Pest in Sn-0.5wt.% Cu Lead-Free Solder. *J. Met.* 53 (2001), 39–41
- KELLER, T.: *Erstarrungsmorphologie und Facettenbildung von Silber-Bismut-Legierungen*, Diplomarbeit: Technische Universität Darmstadt, 2002
- KILINSKI, T.J.; LESNIAK, J.R.; SANDOR, B.I.: Modern Approaches to Fatigue Life Prediction of SMT Solder Joints. In: LAU, J.H. (Hrsg.): *Solder Joint Reliability: Theory and Application*. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1991, 384–405
- KITCHEN, D.R.: Low Temperature Braze Alloy and Composite. *U.S. Patent 4 355 084* (1982)
- KLEIN WASSINK, R.J. (Hrsg.): *Soldering in Electronics*, 2nd Edition. Ayr, Scotland: Electrochemical Publications, 1989
- KLEPPA, O.J.: The Thermodynamic Properties of the Moderately Dilute Liquid Solutions of Copper, Silver and Gold in Thallium, Lead and Bismuth. *J. Phys. Chem.* 60 (1956), 446–452
- KONIETZKO, H.; DUPUIS, H. (Hrsg.): *Handbuch der Arbeitsmedizin*, Landsberg: ecomed-Verlag, 1984
- KOOPMAN, N.; REILEY, T.C.; TOTTA, P.A.: Chip-to-Package Interconnections. In: TUMMALA, R.E.; RYMASZEWSKI, J.; KLOPFENSTEIN, A.G. (Hrsg.): *Microelectronics Packaging Handbook*. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1989, 361–365
- KORHONEN, T.M.; HONG, S.J.; KORHONEN, M.A.; LI, C.-Y.: Flip Chip Metallurgies for Lead-Free Solders. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 515 (1998), 79–83
- KRISHTAL, M.A.: The Formation of Dislocation in Metals on Diffusion Surface-Active Substances in Connection with the Effect of Adsorption Embrittlement. *Sov. Phys. Dokl.* 15 (1970), 614–617
- LAAR, J.J. van: Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste Lösung oder Mischkristalle) der beiden Komponenten ist. Erster Teil. *Z. Phys. Chem.* 63 (1908), 216–253

- LAAR, J.J. van: Die Schmelz- oder Erstarrungskurven bei binären Systemen, wenn die feste Phase ein Gemisch (amorphe feste Lösung oder Mischkristalle) der beiden Komponenten ist. Zweiter Teil. *Z. Phys. Chem.* 64 (1908), 257–297
- LAUE, K.; STENGER, H. (Hrsg.): *Strangpressen - Verfahren - Maschinen - Werkzeuge*, Düsseldorf: Aluminium-Verlag GmbH, 1976
- LEA, C.; HONDROS, E.D.: Intergranular Microchemistry and Stress-Corrosion Cracking. *Proc. Roy. Soc.* 377A (1981), 477–481
- LEE, J.-H.; PARK, D.-J.; LEE, Y.-H.; SHIN, D.-H.; KIM, Y.-S.: Reflow Characteristics of Sn-Ag Matrix In-Situ Composite Solders. *Scr. Metall.* 42 (2000), 827–831
- LEE, N.-C.: Getting Ready for Lead-Free Solders. *Solder. Surf. Mt. Tech.* 26 (1997), 65–69
- LEHRNICKEL, D.; ALBRECHT, W.; DÜRR, K.E.: Niedrigschmelzende Silberhartlote. *Degussa, Technical Report No. 5104/M* (1963)
- LESLIE, W.C.; HORNBOKEN, E.: Physical Metallurgy of Steels. In: CAHN, R.W.; HAASEN, P. (Hrsg.): *Physical Metallurgy*. 4th Edition. Amsterdam: Elsevier Science, 1996, 1555–1620
- LIU, C.T.; WHITE, C.L.; HORTON, J.A.: Effect of Boron on Grain Boundaries in Ni<sub>3</sub>Al. *Acta Metall.* 33 (1985), 213–229
- LONDON, J.; ASHALL, D.W.: Some Properties of Soldered Joints Made with Tin/Silver Eutectic Alloy. *Brazing Soldering* 10 (1986), 17–20
- LÜDER, E. (Hrsg.): *Handbuch der Löttechnik*, Berlin: VEB Verlag Technik, 1952
- LYNCH, S.P.: Hydrogen Embrittlement and Liquid-Metal Embrittlement in Nickel Single Crystals. *Scr. Metall.* 13 (1979), 1051–1056
- LYNCH, S.P.: Liquid-Metal Embrittlement in an Al 6%Zn 3%Mg Alloy. *Acta Metall.* 29 (1981), 325–340
- LYNCH, S.P.: Environmentally Assisted Cracking. Overview of Evidence for an Adsorption-Induced Localised-Slip Process. *Acta Metall.* 36 (1988), 2639–2660
- MACKAY, C.A.; VOSS, W.D. von: Effect of Compositional Changes and Impurities on Wetting Properties of Eutectic Sn-Bi Alloy Used as Solder. *Mat. Sci. Tech.* 1 (1985), 240–248

- MANKO, H.H. (Hrsg.): *Solders and Soldering*, 3rd Edition. New York, NY: McGraw-Hill, 1992
- MASSALSKI, T.B. (Hrsg.): *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition. Materials Park, OH: ASM International, 1991
- MASSON, D.B.; KIRKPATRICK, B.K.: Equilibrium Solidification of Sn-Ag-Sb Thermal Fatigue Resistant Solder Alloys. *J. Electron. Mater.* 15 (1986), 349–353
- McKELVEY, A.L.: Retrograde Solubility in Semiconductors. *Metall. Mater. Trans.* 27A (1996), 2704–2707
- MCLEAN, D. (Hrsg.): *Grain Boundaries in Metals*, Oxford: Clarendon Press, 1957
- MCMAHON, C.J.: Mechanisms of Intergranular Fracture in Alloy-Steels. *Mater. Charact.* 26 (1991), 269–287
- MEI, Z.; MORRIS, J.W.: Characterization of Sn-Bi Solder Joints. *J. Electron. Mater.* 21 (1992), 599–607
- MEI, Z.; MORRIS, J.W.: Superplastic Creep of Low Melting Point Solder Joints. *J. Electron. Mater.* 21 (1992), 401–407
- MEIJERING, J.L.: Retrograde Solubility Curves Especially in Alloy Solid Solutions. *Philips Res. Rep.* 3 (1948), 281–302
- MELTON, C.: Reflow Soldering Evaluation of Lead Free Solder Alloys. In: *Proceedings of the 43rd Electronic Component and Technology Conference*. Piscataway, NJ: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1993, 1008–1011
- MELTON, C.: The Effect of Reflow Process Variables on the Wettability of Lead-Free Solders. *J. Met.* 45 (1993), 33–35
- MERIAN, E. (Hrsg.): *Metalle in der Umwelt*, Weinheim: Verlag Chemie, 1984
- MILLER, M.K.: Ultrahigh-Resolution Chemical Analysis with the Atom Probe. *Int. Mater. Rev.* 32 (1987), 221–240
- MIRIC, A.Z.: Bleifreie Lotlegierungen. *Verbindungstechnik in der Elektronik* 11 (1999), 259–269
- MIRIC, A.Z.; GRUSD, A.: Lead-Free Alloys. *Solder. Surf. Mt. Tech.* 10 (1998), 19–25

- MISHIN, Y.; SOFRONIS, P.; BASSANI, J.L.: Thermodynamic and Kinetic Aspects of Interfacial Decohesion. *Acta Mater.* 50 (2002), 3609–3622
- MOON, K.-W.; BOETTINGER, W.J.; KATTNER, U.R.; BIANCANIELLO, F.S.; HANDWERKER, C.: Experimental and Thermodynamic Assessment of Sn-Ag-Cu Solder Alloys. *J. Electron. Mater.* 29 (2000), 1122–1136
- MORRIS, J.W.; FREER GOLDSTEIN, J.L.; MEI, Z.: Microstructure and Mechanical Properties of Sn-In and Sn-Bi Solders. *J. Met.* 45 (1993), 25–27
- MULHOLLAND, W.A.; WILLYARD, D.L.: Soldering to Thin Film Hybrid Microcircuits. *Welding J. Res. Suppl.* 53 (1975), 466–474
- MÜLLER, W. (Hrsg.): *Metallische Lotwerkstoffe*, Düsseldorf: DVS-Verlag, 1990
- NAKAMURA, Y.; SAKAKIBARA, Y.; WATANABE, Y.; AMAMOTO, Y.: Microstructure of Solder Joints with Electronic Components in Lead-Free Solders. *Solder. Surf. Mt. Tech.* 10 (1998), 10–12
- NATHANS, M.W.; LEIDER, M.: Studies on Bismuth Alloys. I. Liquidus Curves of the Bismuth-Copper, Bismuth-Silver, and Bismuth-Gold Systems. *J. Phys. Chem.* 66 (1962), 2012–2015
- OHTANI, H.; FENG, H.C.; MCMAHON, C.J.; MULFORD, R.A.: Temper Embrittlement of Ni-Cr Steel by Antimony I. Embrittlement at Low Carbon Concentration. *Metall. Trans.* 7A (1976), 87–101
- OJHA, S.N.; MANDAL, R.K.: Faceting Behaviour of Primary Phase in Ag-Bi Alloys. *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996), 326–328
- OLSEN, D.R.; BERG, H.M.: Properties of Die Bond Alloy Relating to Thermal Fatigue. *IEEE Trans. Compon. Hybr. CHMT-2* (1979), 257–263
- OLSEN, D.R.; SPANJER, K.G.: Solder System. *U.S. Patent 4 170 472* (1979)
- OLSEN, D.R.; SPANJER, K.G.: Improved Cost Effectiveness and Product Reliability Through Solder Alloy Development. *Solid State Technol.* 24 (1981), 121–124
- OROWAN, E.; FELBECK, D.K.: Experiments on Brittle Fracture of Steel Plates. *Weld. J. Res. Suppl.* 34 (1955), 1–6
- OVROUTSKII, A.M.: The Effect of Impurities on the Surface of Primary, Ag-Based Crystals. *Russ. Metall.* 4 (1988), 326–328

- OVROUTSKII, A.M.; SALLI, I.V.: Growth Rate and Growth Form of Primary Bismuth and Silver from Bi-Sn and Bi-Ag Melts. *Sov. Phys. Crystallogr.* 15 (1970), 449–454
- PATTANAIK, S.; RAMAN, V.: Deformation and Fracture of Bismuth-Tin Eutectic Solder. In: SINGH, P. (Hrsg.): *Materials Developments in Microelectronic Packaging: Performance and Reliability: Proceedings of the Fourth Electronic Materials and Processing Congress*. Materials Park, OH: ASM International, 1991, 251–257
- PETRENKO, G.I.: Über die Legierungen des Silbers mit Thallium, Wismut und Antimon. *Z. Anorg. Chem.* 50 (1906), 133–144
- PETZOW, G.; EFFENBERG, G. (Hrsg.): *Ternary Alloys - A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*, Weinheim: Verlag Chemie, 1988
- PLUMBRIDGE, W.J.; GAGG, C.R.; PETERS, S.: The Creep of Lead-Free Solders at Elevated Temperatures. *J. Electron. Mater.* 30 (2001), 1178–1183
- POECH, M.H.; AHRENS, T.: Möglichkeiten und Grenzen der Entwicklung von Weichlotlegierungen für Betriebstemperaturen bis über 200°C. *DVS-Berichte: Weichlöten in Forschung und Praxis* 182 (1996), 56–63
- PREDEL, B.; BANKSTAHL, H.: Metastabile Phasen im System Silber-Wismut. *Z. Metallkde.* 67 (1976), 793–799
- PRICE, C.E.; TAYLOR, L.B.: Fractography of Hydrogen and Mercury Embrittlement in Nickel 200. *Corrosion* 43 (1987), 229–238
- RADECK, S.; KELLENBERGER, D.: Void Formation Within the Soft Solder Die Attach Layer. *ESEC, Technical Report No. 07/99* (1999)
- RAUB, E.; ENGEL, A.: Über rückläufige Sättigungskurven bei der Ausscheidung von Mischkristallen aus der Schmelze. *Metallf.* 1 (1946), 76–81
- RAUB, E.; ENGEL, A.: Der Aufbau galvanischer Legierungsniederschläge III: Die Kupfer-Blei- und Silber-Wismut-Legierungen. *Z. Metallkde.* 41 (1950), 485–491
- RAUB, E.; POLACZEK-WITTEK, A.: Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Blei in festem Silber oberhalb der eutektischen Temperatur. *Z. Metallkde.* 34 (1942), 93–96

- REDLICH, O.; KISTER, A.T.: Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions - X-Y-T Relations in a Binary System. *Ind. Eng. Chem* 40 (1948), 341–345
- REHTANZ, F.: Erfüllung qualitativer Anforderungen an Lote für die Mikroelektronik. *Tech. Mitt. KDT* 27 (1986), 26–29
- RHINES, F.N.; GOKHALE, A.B.: Measurement of Topology and Size Distribution of Grains in Aluminium by Penetration with Liquid Gallium. *J. Met.* 34 (1982), 74
- RIES, M.D.; BANKS, D.R.; WATSON, D.P.; HOEBENER, K.G.: Attachment of Solder Ball Connect (SBC) Packages to Circuit Cards. *IBM J. Res. Develop.* 37 (1993), 597–608
- ROBERTSON, W.M.: Embrittlement of Titanium by Liquid Cadmium. *Metall. Trans.* 1 (1970), 2607–2613
- ROESNER, B.; BARATON, X.; GUTTMANN, K.; SAMIN, C.: Thermal Fatigue of Solder Flip-Chip Assemblies. In: *Proceedings of the 48th Electronic Component and Technology Conference*. Piscataway, NJ: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1998, 872–877
- ROSTOCKER, W.; MCCAUGHEY, J.M.; MARKUS, H. (Hrsg.): *Embrittlement by Liquid Metals*, New York, NY: Reinhold Publishers, 1960
- ROTH, M.C.; WEATHERLY, G.C.; MILLER, W.A.: The Temperature Dependence of the Mechanical Properties of Aluminium Alloys Containing Low-Melting-Point Inclusions. *Acta Metall.* 28 (1980), 841–853
- SAROCH, M.; DUBEY, K.S.; RAMACHANDRARAO, P.: On the Composition Dependence of Faceting Behaviour of Primary Phases During Solidification. *J. Crystal Growth* 126 (1993), 701–706
- SATO, R.: A Prediction of the Thermal Fatigue Life of Solder Joints Using Crack Propagation Rate and Equivalent Strain Range. In: LAU, J.H. (Hrsg.): *Thermal Stress and Strain in Microelectronics Packaging*. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1993, 500–531
- SCHEEL, W.; ALBRECHT, J.; HERBERT, F.: RS-Weichlote für den Einsatz bei der Chipmontage von Leistungsbaulementen. *DVS-Berichte: Weichlöten in Forschung und Praxis* 122 (1989), 7–15
- SCHEIL, E.: Über rückläufige Sättigungskurven. *Z. Metallkde.* 34 (1942), 96



- SCHLAMP, G.: Temperaturwechselbständige Weichlotverbindungen für die Halbleitertechnik - Teil 1: Grundlagen. *Metall* 39 (1985), 810–817
- SCHLAMP, G.: Ersatz von Goldlegierungsloten durch temperaturfeste Weichlote. *BMFT-Forschungsbericht T86-030* (1986)
- SCHMID, D.; BEHRENS, V.; HEHENKAMP, T.: Thermodynamic Investigations on Solid Alpha-Silver-Arsenic and -Bismuth Alloys. *Acta Metall.* 36 (1988), 621–625
- SEAH, M.P.: Adsorption-Induced Interface Decohesion. *Acta Metall.* 28 (1980), 955–962
- SEAH, M.P.; HONDROS, E.D.: Grain Boundary Segregation. *Proc. Roy. Soc.* A335 (1973), 191–212
- SEELIG, K.; SKLARSKI, D.; JOHNSON, L.; SARTELL, J.: The Advantages of Low Melting Temperature Solder when Applied to Plated-Through Hold Technology. In: *Proceedings of the Technical Program: NEPCON East '87*. Des Plaines, IL: Cahners Exposition Group, 1987, 3–28
- SEYYEDI, J.: Thermal Fatigue Behaviour of Low Melting Pb-Free Solders for Electronic Assembly. *Solder. Surf. Mt. Tech.* 13 (1993), 26–32
- SHIMIZU, T.; ISHIKAWA, H.; OHNUMA, I.; ISHIDA, K.: Zn-Al-Mg-Ga Alloys as Pb-Free Solder for Die-Attaching Use. *J. Electron. Mater.* 28 (1999), 1172–1175
- SHUNK, F.A.; WARKE, W.R.: Specificity as an Aspect of Liquid Metal Embrittlement. *Scripta Metall.* 8 (1974), 519–526
- SIGELKO, J.D.; SUBRAMANIAN, K.N.: Overview of Lead-Free Solders. *Adv. Mater. Proc.* 158 (2000), 47–48
- SONG, H.G.; AHN, J.P.; MORRIS, J.W.: The Microstructure of Eutectic Au-Sn Solder Bumps on Cu/Electroless Ni/Au. *J. Electron. Mater.* 30 (2001), 1083–1087
- STEEN, H.: Assessing Lead-Free Solders for Electronics. *Electronic Packaging and Production* 34 (1994), 32–36
- STOLOFF, N.S.; JOHNSTON, T.L.: Crack Propagation in a Liquid Metal Environment. *Acta Metall.* 11 (1963), 251–256
- SWALIN, R.A. (Hrsg.): *Thermodynamics of Solids*, New York, NY: Wiley, 1972

- TAUBER, G.; GRABKE, H.J.: Grain Boundary Segregation of Sulfur, Nitrogen, and Carbon in  $\alpha$ -Iron. *Ber. Bunsen Gesell. Phys. Chem.* 82 (1978), 298–302
- THWAITES, C.J.: Some Metallurgical Studies Related to the Surface Mounting of Electronic Components. *Circuit World* 11 (1984), 8–13
- THWAITES, C.J.; HAMPSHIRE, W.B.: Mechanical Strength of Selected Solder Joints and Bulk Solder Alloys. *Welding J. Res. Suppl.* 55 (1976), 323s–329s
- TOLMACHEV, V.; LUNDQVIST, H.: Rapid Separation of Gallium from Zinc Targets by Thermal Diffusion. *Appl. Radiat. Isot.* 47 (1996), 297–299
- TOMLINSON, W.J.; COLLIER, I.: The Mechanical Properties and Microstructure of Copper and Brass Joints Soldered with Eutectic Tin-Bismuth Solder. *J. Mater. Sci.* 22 (1987), 1835–1839
- TOMLINSON, W.J.; FULLYLOVE, A.: Strength of Tin-Based Soldered Joints. *J. Mater. Sci.* 27 (1992), 5777–5782
- TRUMBLE, B.: Get the Lead Out! *IEEE Spectrum* 35 (1998), 55–60
- TYSON, W.R.: Kinetics of Temper Embrittlement. *Acta Metall.* 26 (1978), 1471–1478
- VARAMBAN, S.V.; JACOB, K.T.: Discussion of Retrograde Solubility in Semiconductors. *Metall. Mater. Trans.* 29A (1998), 1525–1527
- VASIL'EV, M.V.: Retrograde Solidus and Solubility Curves. *Russ. J. Phys. Chem.* 53 (1979), 1107–1108
- VIANCO, P.T.; FREAR, D.R.: Issues in the Replacement of Lead-Bearing Solders. *J. Met.* 45 (1993), 14–19
- VILLARS, P.; PRINCE, A.; OKAMOTO, H. (Hrsg.): *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, OH: ASM International, 1995
- VINCENT, H.J.; HUMPSTON, G.: Lead Free Solders for Electronic Assembly. *GEC-J. Res.* 11 (1994), 76–89
- VINCENT, H.J.; RICHARDS, B.P.; WALLIS, D.R.; GUNTER, I.A.; WARWICK, M.; STEEN, H.; WHITMORE, M.A.; BILLINGTON, S.R.; HARMAN, A.C.; KNIGHT, E.: Alternative Solder for Electronics Assemblies, Part 2: UK Progress and Preliminary Trials. *Circuit World* 19 (1993), 32–34

- WAGNER, S.: Über den Aufbau des Systems Silber-Kupfer-Zinn und die Eignung der Legierungen dieses Systems als Lote. *Degussa Laboratoriumsbericht Nr.3116* (1951)
- WARD, W.C.: Using Low-Melt Solder Alloy. *Electronic Prod.* 9 (1977), 31–34
- WARWICK, M.: The Wetting and Mechanical Properties of Lead-free Capillary Plumbing Solders. *Brazing Soldering* 9 (1985), 20–26
- WATANABE, T.; KITAMURA, S.; KARASHIMA, S.: Grain Boundary Hardening and Segregation in Alpha Iron-Tin Alloy. *Acta Metall.* 28 (1980), 455–463
- WEAST, R.C. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70. Edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 1988
- WEBER, E.R.: Transition Metals in Silicon. *Appl. Phys. A* 30 (1983), 1–22
- WESTWOOD, A.R.C.; KAMDAR, M.H.: Concerning Liquid Metal Embrittlement, Particularly of Zinc Monocrystals by Mercury. *Phil. Mag.* 8 (1963), 787–804
- WESTWOOD, A.R.C.; PREECE, C.M.; KAMDAR, M.H.: Application of a Crack Propagation Criterion to Liquid-Metal Embrittlement; Cleavage of Aluminium Monocrystals in Liquid Gallium. *ASM Trans. Quart.* 60 (1967), 723–725
- WHITE, C.L.; PADGETT, R.A.; LIU, C.T.; YALISOVE, S.M.: Surface and Grain Boundary Segregation in Relation to Intergranular Fracture. *Scr. Metall.* 18 (1984), 1417–1420
- WILD, R.W.: Properties of Some Low Melting Fusible Alloys. *IBM Federal Systems Division Laboratory Technical Report No. 171200408* (1971)
- WILD, R.W.: Some Fatigue Properties of Solders and Solder Joints. In: *Proceedings of the Technical Program: NEPCON West '74*. Des Plaines, IL: Cahners Exposition Group, 1974, 105–117
- WU, R.; FREEMANN, A.J.; OLSEN, G.B.: On the Electronic Basis of the Phosphorus Intergranular Embrittlement of Iron. *J. Mater. Res.* 7 (1992), 2403–2411
- YANG, W.; FELTON, L.F.; MESSLER, R.W.: The Effect of Soldering Process Variables on the Microstructure and Mechanical Properties of Eutectic Sn-Ag/Cu Solder Joints. *J. Electron. Mater.* 24 (1995), 1465–1472
- YANG, W.; MESSLER, R.W.; FELTON, L.F.: Microstructure Evolution of Eutectic Sn-Ag Solder Joints. *J. Electron. Mater.* 23 (1994), 765–772

- YEH, J.T.: Characterization of In-Based Eutectic Alloys Used in Josephson Packaging. *Metall. Trans.* 13A (1982), 1547–1562
- YOST, F.G.: Soldering to Gold Films. *Gold Bull.* 10 (1977), 94–100
- ZIMMERMANN, B.; HENIG, E.T.; LUKAS, H.L.: Das System Silber-Wismut-Thallium, berechnet aus den optimierten binären Randsystemen. *Z. Metallkde.* 67 (1976), 815–820
- ZIMMERMANN, D.D.: A New Gold-Tin Alloy Composition for Hermetic Package Sealing and Attachment of Hybrid Parts. *Solid State Technol.* 15 (1972), 44–46
- ZWINGMANN, G.: Al-Lot - Sparkle Solder. *Degussa, Technical Report No. 5/74* (1974)

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1999 bis August 2002 am Institut für Physikalische Metallkunde der Technischen Universität Darmstadt in Kooperation mit der Firma OMG (dmc<sup>2</sup> division) in Hanau und der Firma ESEC in Cham, CH angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. H. E. Exner für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können, sowie für sein Interesse und seine Diskussionsbereitschaft,

Herrn Dr. M. Rettenmayr für die fachliche und persönliche Betreuung der Arbeit, sein großes Interesse sowie seine zahlreichen Hinweise und richtungsweisenden Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen beigetragen haben,

Herrn Dr. B. Kempf für die Möglichkeit, die Arbeit in Zusammenarbeit mit der Firma OMG (dmc<sup>2</sup> division) anzufertigen, sowie Herrn G. Prygoda für die Unterstützung bei der Legierungsherstellung und den Strangpressversuchen,

Frau Dr. S. Arsalane für die Zusammenarbeit mit der Firma ESEC sowie Herrn C. Tschudin für die Unterstützung bei den Lötprozessen und den Untersuchungen am Ultraschallmikroskop,

Herrn Prof. Dr. J. Rödel, Leiter des Fachgebiets Nichtmetallisch - Anorganische Werkstoffe, für die Übernahme des Mitberichts,

Frau C. Wasmund und Frau U. Kunz für die Unterstützung bei der Probenpräparation sowie Herrn H. Lehmann für seine Hilfestellung in technischen Fragen,

Herr Dipl.-Ing. T. Keller, der mit den Untersuchungen zu seiner Diplomarbeit zu Teilaspekten der vorliegenden Dissertation beigetragen hat.

Darüber hinaus möchte ich allen Kollegen, die mich während meiner Arbeit im Institut begleitet haben, für die angenehme Arbeitsatmosphäre im Fachgebiet Physikalische Metallkunde herzlich danken.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Ich habe noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, den 23. August 2002

---

(Petra Lambracht)

# Lebenslauf

Petra Lambracht

Berliner Str. 46

64807 Dieburg

Geboren am 01.07.1975 in München

## Schul Ausbildung

1981-1985      Gutenbergschule, Dieburg (Grundschule)

1985-1991      Goetheschule, Dieburg (Gymnasium)

1991-1994      Alfred-Delp-Schule, Dieburg (gymnasiale Oberstufe)

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Universität

1994-1999      Studium der Materialwissenschaft an der TH Darmstadt

Diplomarbeit: „Gefüge und Ermüdungsfestigkeit von Weichloten“

Abschluss: Diplom Ingenieur

seit 1999      Promotion am Fachgebiet Physikalische Metallkunde des Fachbereichs  
Material- und Geowissenschaften der TU Darmstadt